Zur Kenntnis des Lupinins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl Krieg
aus Schneidemühl

MARBURG 1928
Buchdruckerei von JOH. HAMEL.

Als Dissertation angenommen am 28. November 1928.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. November 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0088

Theoretischer Teil.

Die gelbe Lupine, Lupinus luteus, enthält in ihren Samen Alkaloide, die neben Toxalbuminen wahrscheinlich die giftige Wirkung beim Verfüttern an das Vieh, die sog. Lupinose, verursachen. Durch Auslaugen mit Wasser können wohl die bitterschmeckenden, giftigen Anteile entfernt werden, die Lupinensamen kommen dann aber durch die Kosten des Verfahrens nicht mehr als konkurrenzfähiges Futtermittel in Betracht. Wenn es gelänge, die bei der Entgiftung abfallenden Bitterwässer für die Technik zu verwerten, könnten die Lupinen als wertvolles Futtermittel von hohem Nährwert bedeutend verbilligt und konkurrenzfähig auf den Markt gebracht werden. Da sie in ausgedehntestem Maße in ihrer Eigenschaft als Stickstoffsammler auch zur Gründüngung Verwendung finden und deshalb in Deutschland weitgehend angebaut werden, geht aus den genannten Gesichtspunkten das Bestreben dahin, Kenntnis zu erlangen über die in den Samen enthaltenen Giftstoffe. Im Laufe der Jahre sind die in Frage kommenden Alkaloide von namhaften Chemikern untersucht worden, ohne daß es bisher gelungen wäre, endgültig die Konstitution eines einzigen zu erforschen bezw. zu beweisen.

Mein hochverehrter, unvergeßlicher Lehrer, Herr Geh.-Rat Prof. Dr. J. Gadamer, hat Forschungen über die Hauptalkaloide der gelben Lupine zusammen mit einigen seiner Schüler angestellt. Auf seine Veranlassung übernahm auch ich die Ausführung vorliegender Arbeit, um, wenn möglich, auf irgend eine Weise zur Klärung widersprechender und umstrittener Angaben in der Konstitutionserforschung des Lupinins beizutragen. Für die Bearbeitung meiner Aufgabe waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

1. Die Oxydation von Anhydrolupinin nach verschiedenen Methoden durchzuführen, da die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt hatte [1]).

2. Lupinin nach verschiedenen Methoden zu Lupininsäure zu oxydieren, da H. Steinsiek [2]) bei dieser Oxydation entgegen

---

[1]) Höllwig, Diss. Marburg 1927.

[2]) Diss. Marburg 1927.

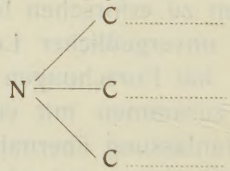
dem Befunde von Willstätter eine linksdrehende Säure neben der rechtsdrehenden Form als Goldsalz erhalten hatte.

3. Einen rechtsdrehenden Körper zu untersuchen, der durch Einwirkung von Natrium auf Lupinin in Benzollösung entstanden war und als Goldsalz isoliert wurde.

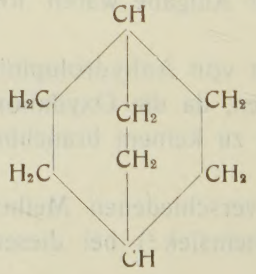
4. Eine neue, womöglich einfachere Darstellungsmethode für das Lupinan zu finden.

5. Den Hofmannschen Abbau beim Lupinan durchzuführen, um durch Oxydation des stickstofffreien Restkörpers zu Abbauprodukten zu gelangen, die gestatteten, Rückschlüsse auf die Konstitution des Ringsystemes zu ziehen.

Willstätter und Fourneau[1]) hatten durch ihre Arbeiten bewiesen, daß das Molekül des Lupinins ein Atom Stickstoff und ein Atom Sauerstoff enthält. Sie hatten entgegen den früheren Anschauungen für das Alkaloid die empirische Formel $C_{10}H_{19}ON$ gefunden und durch Oxydation zu Lupininsäure eine primäre, alkoholische Hydroxylgruppe festgestellt. Beim Hofmannschen Abbau erfolgte die Loslösung von Stickstoff erst nach dreimaliger Anlagerung von Halogenalkyl, der Stickstoff mußte also tertiär gebunden sein und zwei Ringsysteme schließen.

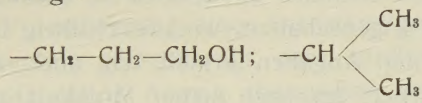


Die Wahrscheinlichkeit war groß, daß man im Lupinin ein ähnliches Ringsystem zu suchen hatte, wie es M. Freund und Rosenstein[2]) für das Cinchonin gefunden hatten.

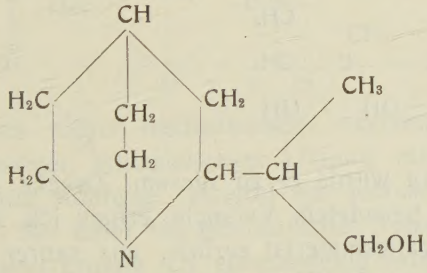


[1]) Archiv 240, 335 (1902). Ber. 35, 1910 (1902).
[2]) Ber. 25, 880 (1890).

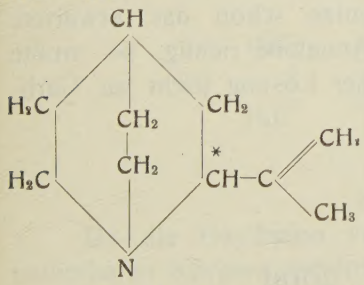
Bei der Annahme des Chinuklidinkernes mußte dann nur noch die Stellung einer Seitenkette festgelegt werden. Für die Seitenkette kamen die unverzweigte und die verzweigte Atomgruppierung in Frage.

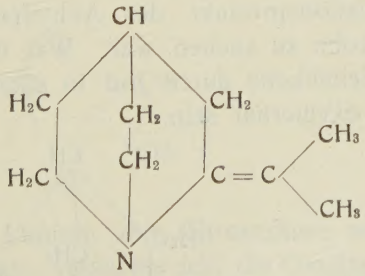


und für jede wiederum die α, β oder γ-Stellung zum Stickstoff. Nach den Ergebnissen der Arbeiten von Höllwig und Steinsiek konnte man nur eine verzweigte Seitenkette annehmen und diese nur in α-Stellung, also eine dem Stickstoff benachbarte Isoproylkette.



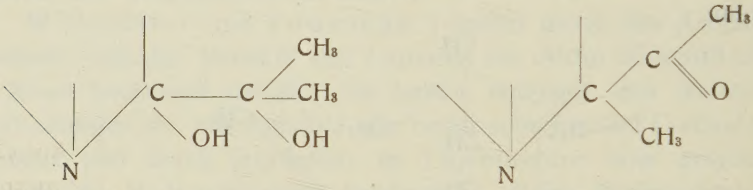
Allerdings mußte man dann im Anhydrolupinin der Doppelbindung die Fähigkeit zuerkennen, von der ursprünglichen Lage zum asymmetrischen, kernständigen Kohlenstoffatom zu wandern, da die optische Inaktivität des Anhydrolupinins sonst unerklärlich blieb.



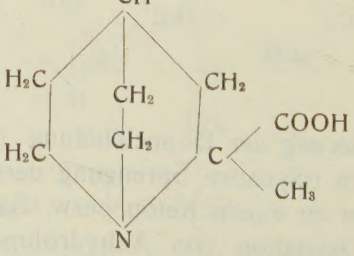


War die Wanderung der Doppelbindung tatsächlich erfolgt, so mußte man durch oxydative Sprengung derselben unter Abspaltung von Aceton zu einem Keton bezw. Säureamid gelangen können. Bei der Oxydation von Anhydrolupinin mit Kaliumpermanganat in Aceton erhielt Höllwig einen nichtbasischen,

flüchtigen Körper, von dem er keine Salze erzielen konnte und den er als ein Keton ansprach. Versuche, diese Annahme zu beweisen, schlugen jedoch fehl. Beim Nacharbeiten der Versuchsreihe kam ich ebenfalls zu demselben, ketonartigen Körper von den gleichen Eigenschaften, wie sie Höllwig beschreibt. Abweichend von seinen Angaben erhielt ich aber aus alkalischer Lösung einen Körper, der nach seiner Molekulargröße der Glykolform des Anhydrolupinins entsprechen konnte. War dieser Körper entstanden, so war anzunehmen. daß er als Pinakon unter geeigneten Versuchsbedingungen die Pinakolinumlagerung ergeben würde.



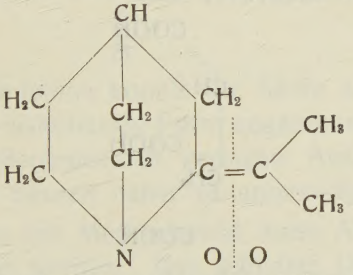
Nach Fittig wurde er zu diesem Zwecke mit Oxalsäure verkocht. Nach beendetem Versuche erhielt ich aus alkalischer Lösung das Ausgangsmaterial zurück; aus saurer Lösung einen Körper, der in seinen Eigenschaften identisch war mit denen des Produktes, das ich durch Ausäthern aus saurer Lösung bei der Oxydation von Anhydrolupinin mit Kaliumpermanganat in Aceton erhalten hatte. Das ließ den Gedanken aufkommen, daß diese beiden Körper dieselben wären und daß in dem Oxydationsprodukt des Anhydrolupinins schon das erwartete Pinakolin zu suchen war. War die Annahme richtig, so mußte die Seitenkette durch Jod in alkalischer Lösung leicht zu Carboxyl oxydierbar sein.



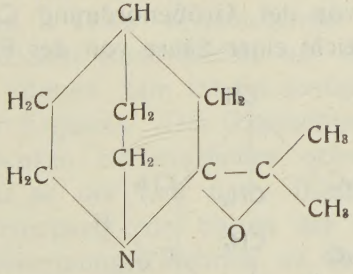
Wohl setzte bei Oxydation mit Jod eine erhebliche Jodoformabscheidung ein, die Menge des nach bendeter Reaktion iso-

lierten Oxydationsproduktes war aber äußerst gering und stand in gar keinem Verhältnis zur oxydierten Substanzmenge. Die Annahme einer Ketonsäure für den erhaltenen, grauweißen Körper bestätigte sich nicht, da er in Soda unlöslich blieb.

War die Voraussetzung einer kernständigen Doppelbindung beim Anhydrolupinin gerechtfertigt, dann mußte, wie schon erwähnt, bei der Oydation Aceton abgespalten werden.

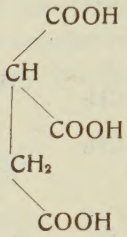


Um dieses sicher nachzuweisen, oxydierte ich Anhydrolupinin in wässriger, schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat unter guter Kühlung. Aceton war jedoch in keinem Falle nachzuweisen. Bei einer bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführten Oxydation konnte ich ebensowenig Aceton nachweisen, erhielt aber einen Körper, dessen Molekulargröße einem Anhydrolupinin entsprach, das ein Sauerstoffatom aufgenommen hatte, wahrscheinlich in äthylenoxydartiger Bindung.



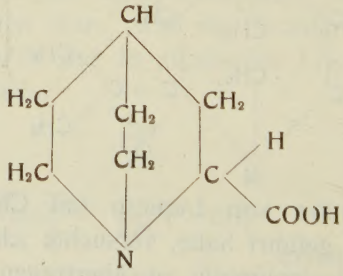
Da die Oxydation von Lupinin mit Chromsäure zu gut isolierbaren Körpern geführt hatte, versuchte ich, die Oxydationsmethode auf das Anhydrolupinin zu übertragen. Wurde Anhydrolupinin mit Chromsäure in schwefelsaurer, wässriger Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so setzte die Oxydation bald unter reichlicher Abspaltung von Kohlendioxyd ein. Die Verkochung wurde so lange fortgesetzt, bis kein CO_2 mehr ent-

wickelt wurde, die Reaktion also als beendet angesehen werden konnte. An Oxydationsprodukten erhielt ich außer Kohlendioxyd Essigsäure und Bernsteinsäure. Interessant ist die Bildung von Bernsteinsäure. Um ihr Vorkommen zu erklären, kann man wohl annehmen, daß durch weitgehende Oxydation eine Sprengung des Ringsystemes stattfindet. Zunächst könnte dabei eine substituierte Malonsäure entstehen, etwa

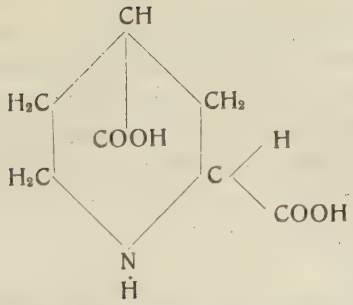


aus der durch Kohlendioxydabspaltung bei langem Erhitzen Bernsteinsäure würde.

Die quantitative Auswertung des Versuches ließ leider keinen Rückschluß auf den Verlauf des Oxydationsvorganges zu. Unter großen Schwierigkeiten gelang es, aus dem syrupösen Reaktionsprodukte zwei Goldsalze zu isolieren, von denen jedoch nur das eine brauchbare Analysen lieferte, das andere dagegen Werte, die bei Annahme der bisherigen Arbeitsformel nur annähernd mit denen einer Säure von der Größenordnung $C_8H_{13}NO_2$ übereinstimmten, also vielleicht einer Säure von der Formel:



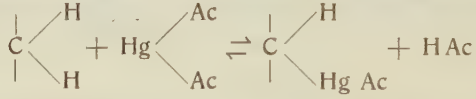
Das zweite Goldsalz war das Salz einer zweibasischen Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_7H_{13}NO_4$. Unter Aufsprengung eines Ringes hätte dann ein Körper von der Formel vorliegen können:



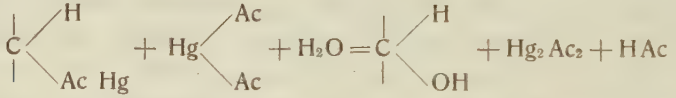
Bei dieser Annahme konnte die Säure als weiteres Abbauprodukt der oben diskutierten Form angenommen werden. Leider war es bei der außerordentlich geringen Ausbeute an Goldsalz nicht möglich, die Säuren näher zu untersuchen.

Lupinin kann mit Merkuriacetat unter Abspaltung von zwei H-Atomen oxydiert werden. Das gebildete Didehydrolupinin ist aber derart unbeständig, daß die weitere Aufklärung des Körpers bisher zu keinem Ergebnis führte. Da nach den Angaben von Höllwig das Oxydationsprodukt von Lupinan mit Merkuriacetat verhältnismäßig beständig sein sollte, führte ich mit diesem Körper die Oxydation mit größeren Mengen der Base durch. Dabei kam ich zu dem Ergebnis, daß nicht, wie Höllwig angibt, zwei Aequivalente aboxydiert wurden, sondern die abgespaltene Menge von Merkuroacetat entsprach stets einer Aboxydation von vier Aequivalenten. Trotz verschiedenster Konzentration an Essigsäure, die vielleicht einen Einfluß auf den Oxydationsvorgang hätte haben können, kam ich bei genügend langem Erhitzen stets zu demselben Ergebnis. Das Oxydationsprodukt stellte nach meinen Untersuchungen ein stinkendes, schwach grüngefärbtes, zähes Oel dar, das an der Luft unter Braunfärbung bald verharzte. Die Untersuchung von Salzen der Base und Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen führten zu der Feststellung, daß bei der Oxydation des Lupinans zwei H-Atome aboxydiert wurden und dafür ein Sauerstoffatom eingetreten war. Versuche, die Bindungsart des Sauerstoffs aufzuklären, zeigten, daß der Sauerstoff als alkoholisches Hydroxyl in dem Molekül vorlag. In den seltenen Fällen, in denen in der Alkaloidchemie bei der Oxydation mit Merkuriacetat Sauerstoff aufgenommen wird, geschieht dies vorzugsweise als Carbonylsauerstoff, jedoch sind auch schon

alkoholische Gruppen nachgewiesen worden. So fand Gadamer in seiner Arbeit mit H. Schulemann[1]), daß bei der Oxydation von Papaverin zu Papaverinol unter intermediärer Bildung einer Merkuriverbindung eine sekundäre Alkoholgruppe entstand. Beim Papaverin tritt dabei das Quecksilber an der Methylenbrücke ein:



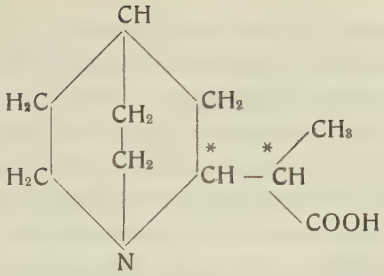
Die Merkuriverbindung reagiert mit einem zweiten Molekül Merkuriacetat:



und führt unter Aufnahme von Sauerstoff zur Bildung der Hydroxylgruppe. Es wäre zu erwägen, ob nicht auch ähnliche Reaktionen im Lupinan die Bildung der alkoholischen Gruppe veranlassen könnten. Leider läßt sich für ihre Stellung, sowie für den Platz einer etwa entstandenen Doppelbindung bei der bisher durchaus mangelhaften Kenntnis der Konstitution des Lupinins noch keine Möglichkeit voraussehen.

H. Steinsiek war bei der Oxydation von Lupinin zu Lupininsäure entgegen dem Befunde von Willstätter und Fourneau zu zwei isomeren Lupininsäuren gelangt, die wohl beide optisch aktiv, aber keine Antipoden waren. Diese Tatsache setzte voraus, daß mindestens zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sein mußten. Die optische Inaktivität des Anhydrolupinins brauchte mit dieser Annahme nicht im Widerspruch zu stehen, wenn man eben der Doppelbindung die Fähigkeit zuerkennt, zum Kern zu wandern, wie es z. B. bei der Ueberführung des Chinins in das β-i-Chinin bekannt ist. In der Lupininsäure sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden.

[1]) Archiv 253, 284 (1915).



Veranlaßt durch seine Studien am optisch aktiven Amylalkohol nahm Gadamer[1]) an, daß durch Lockerung des am tertiär gebundenen Kohlenstoffatom haftenden H-Atomes Razemisation eintreten könnte. Diese Lockerung kann durch Erhitzen, wie es ja bei der Darstellung der Lupininsäure der Fall ist, erzielt werden. Es war anzunehmen, daß Razemisation ebenso durch Alkoholatbildung des Lupinins bewirkt werden könnte. Tatsächlich fand Steinsiek bei der Einwirkung von Natrium auf Lupinin zwei optisch aktive, jedoch in der Drehungsrichtung und Größe verschiedene, also diastereomere Körper, nämlich Lupinin und einen rechtsdrehenden Körper als Goldsalz. Dieses Verhalten des Lupinins sprach wieder für die verzweigte Seitenkette und gab gleichzeitig eine Erklärung für die Bildung der beiden Lupininsäuren. Wegen der Wichtigkeit dieser Tatsachen arbeitete ich die Versuche nach und isolierte und untersuchte die nicht bekannten Körper. Die Versuche förderten überraschende Ergebnisse zutage und veranlassen mich, die Annahme von Razemisationen zur Erklärung der Vorgänge außer acht zu lassen. Bei der Einwirkung von Natrium auf Lupinin erhielt ich stets nur einen rechtsdrehenden Körper, den ich als freie Base isolieren konnte. Wegen der analogen Zusammensetzung mit dem Lupinin soll er Isolupinin genannt werden. Linksdrehendes Lupinin konnte ich aus dem Reaktionsprodukt in kleinen Mengen nur isolieren, wenn ich die Reaktionsdauer bei dem Versuche abkürzte, oder die Konzentration an Lupinin in der Benzollösung stark erhöhte. Meines Erachtens hat Steinsiek bei seinen Versuchen unverändertes Lupinin wiedergefunden. Wäre wirklich Razemisation eingetreten, so hätte Isolupinin neben Lupinin bis zum Gleichgewichtszustande entstehen müssen, andererseits hätte

[1]) J. f. pr. Chem. 87, 387 (1913).

bei Einwirkung von Natrium auf Isolupinin Lupinin zurückgebildet werden müssen. Diese Rückbildung trat unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nie ein.

Eigenartig und verwirrend sind die Ergebnisse der Oxydation von Lupinin zu Lupininsäure. Willstätter hatte nur die rechtsdrehende Form isoliert, Steinsiek gelang es, eine linksdrehende Säure neben der rechtsdrehenden Form zu finden. Bei Oxydation nach der Vorschrift von Steinsiek erhielt ich dagegen nur die linksdrehende, die B-Form, konnte sie rein isolieren und ihre Konstanten feststellen. Arbeitete ich genau nach der Vorschrift von Willstätter, so erhielt ich ebenfalls nur die B-Form. Oxydierte ich aber unter denselben Versuchsbedingungen Isolupinin, so erhielt ich in guter Ausbeute die rechtsdrehende, und zwar nur diese Form, die identisch war in ihrem Verhalten mit der Säure von Willstätter und der von Steinsiek als A-Säure bezeichneten. Wie diese eigenartigen Ergebnisse mit der Konstitution des Lupinins zusammenhängen und erklärt werden können, muß noch dahinstehen.

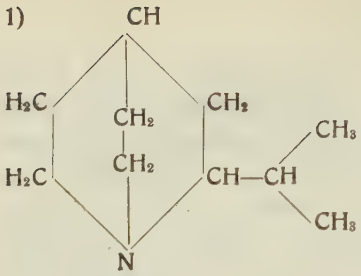
Veresterte ich die B-Säure und reduzierte den Ester, so erhielt ich Isolupinin zurück; veresterte ich die A-Säure und reduzierte diesen Ester, so erhielt ich ebenfalls Isolupinin. Diese Tatsachen drängen zu der Annahme, daß Lupinin in zwei isomeren Formen vorkommen kann, in einer stabilen und einer metastabilen Form. Wahrscheinlich liegt in dem in der Natur vorkommenden Lupinin die metastabile Form vor, während Isolupinin die stabile Form des Alkaloides darstellt. Mit dieser Tatsache steht auch gut im Einklange, daß es wohl gelingt, die linksdrehende, natürlich vorkommende Form in die rechtsdrehende des Isolupinins überzuführen, daß es aber noch nicht gelungen ist, die umgekehrte Umwandlung herbeizuführen.

Nach den Erkenntnissen, die aus den bisher angestellten Versuchen zur Aufklärung der Konstitution des Lupinins gewonnen wurden, erscheint es zweifelhaft, ob die Formel für das Lupinin zu erwägen ist, der der Chinuklidinkern als Ringsystem zugrunde liegt. Zumal die Oxydationsversuche bei Anhydrolupinin lassen eine solche Annahme als gewagt erscheinen, da trotz der Beständigkeit des Chinuklidinkernes weder Aceton als Abspaltungsprodukt nachgewiesen werden konnte, noch ein Piperi-

don erhalten wurde. Meist fand eine Zertrümmerung des Moleküls derart statt, daß nur äußerst geringe Mengen sehr hypothetischer Spaltstücke erhalten wurden, deren Aufklärung wegen der geringen Mengen noch nicht möglich war. Willstätter hat wohl durch seine Arbeiten über das Lupinin bewiesen, daß in dem Alkaloid ein bicyklisches Ringsystem vorliegen muß, und daß der Stickstoff mit seinen drei Valenzen an der Ringbildung perhydrierter Ringe beteiligt ist. Die weitere Aufklärung des Ringsystems wurde aber erschwert und in Frage gestellt durch die Unsicherheit darüber, ob die Abbauprodukte des Hofmannschen Abbaues rein waren und nicht ein Gemenge von Isomeren darstellten. Nach den bisherigen Erfahrungen neigen die aus Lupinin dargestellten Körper mehr oder weniger stark zu Polymerisationen, was möglicherweise durch die Gegenwart einer alkoholischen Hydroxylgruppe bedingt sein könnte. Steinsiek, der die von Willstätter gegebene Vorschrift etwas abänderte und bereits das Methyllupinin mit Kaliumpermanganat oxydierte, gelang es auch nicht, zu brauchbaren Spaltstücken zu kommen.

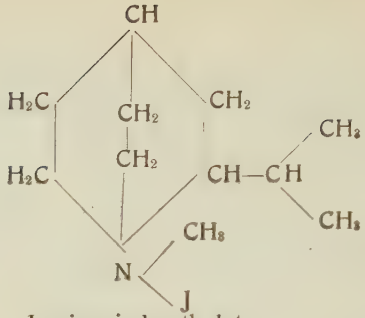
Da nun im Lupinan ein Körper vorliegt, der keine Hydroxylgruppe mehr enthält und verhältnismäßig haltbar ist, führte ich den Hofmannschen Abbau beim Lupinan durch, um Einblick in den Bau des Ringsystems zu bekommen. Um Polymerisationen durch die Gegenwart von Doppelbindungen nach Möglichkeit auszuschließen, hydrierte ich sofort nach jedesmaliger Anlagerung von Jodalkyl und nachfolgender Spaltung die entstandene Doppelbindung. Die so erhaltenen Abbauprodukte waren aromatisch riechende, farblose Flüssigkeiten, die nach ihrem Siedepunkt eine Gewähr für eine einheitliche Zusammensetzung boten. Die Abspaltung von Stickstoff erfolgte wie beim Lupinin erst nach dreimaliger Anlagerung von Jodalkyl. Den Verlauf des Hofmannschen Abbaus beim Lupinan veranschaulichen die folgenden Formelbilder:

1)



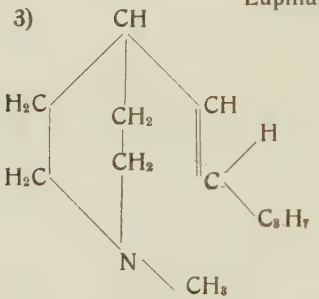
Lupinan

2)



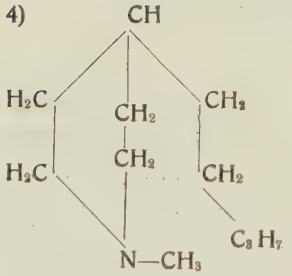
Lupinanjodmethylat.

3)



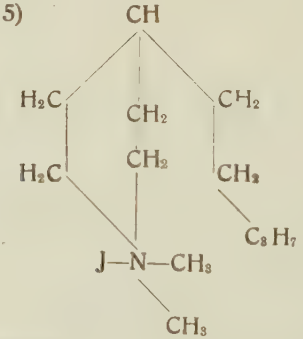
des-N-Methyllupinan.

4)



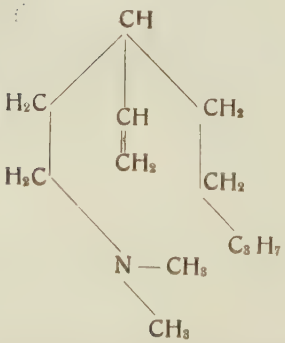
Dihydro-des-N-methyllupinan.

5)



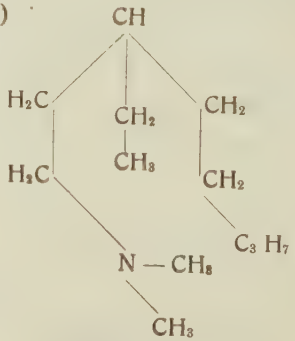
Dihydro-des-N-methyllupinanjodmethylat.

6)



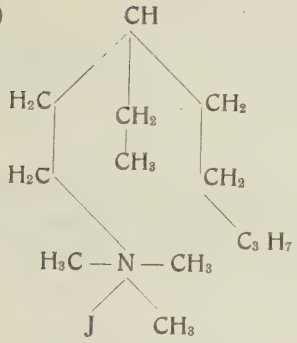
Dihydro-des-des-N-Dimethyllupinan.

7)



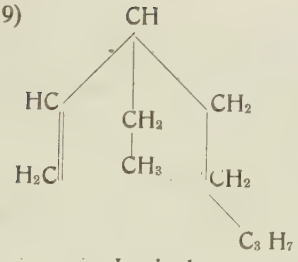
Tetrahydro-des-des-N-Dimethyllupinan.

8)



Tetrahydro-des-des-N-Dimethyllupinanjodmethylat.

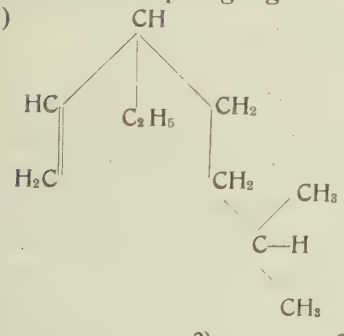
9)



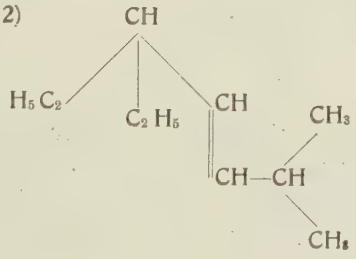
Lupinylen.

Bei Annahme der bisherigen Arbeitsformel und Stellung der Isopropylkette in der α-Stellung waren für die Lage der letzten Doppelbindung drei Möglichkeiten gegeben, je nach der Stelle, bei der die Aufsprengungen einsetzten;

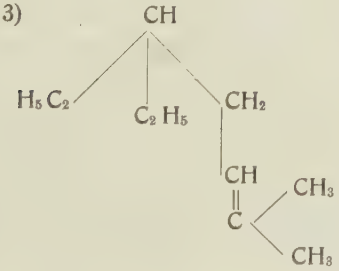
1)



2)



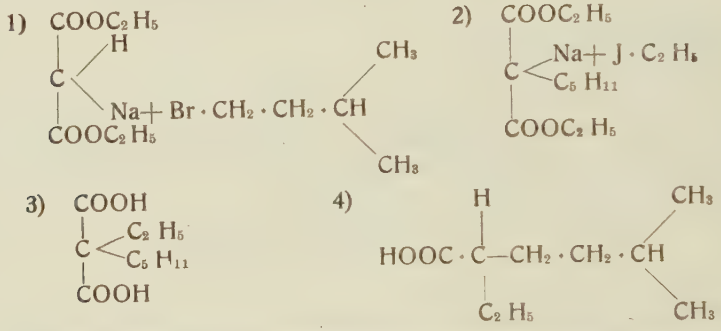
3)



Aufschluß über die Lage der letzten Doppelbindung mußte die Oxydation des stickstofffreien Restkörpers ergeben. Zu diesem Zwecke wurde das farblose, leicht bewegliche Lupinylen mit Ozon oxydiert und die Spaltstücke isoliert. Neben etwas indifferentem Körper fand ich dabei eine Nonylsäure. Daraus folgte, daß für

die Konstitution des Olefins nur die Formel 1 in Frage kommen konnte, da aus einem Körper von dieser Struktur durch Sprengung der Doppelbindung neben Formaldehyd bezw. Ameisensäure eine Nonylsäure entstehen konnte, und zwar die α-Aethyl-γ-isopropyl-buttersäure.

Für den Konstitutionsbeweis war es von großer Wichtigkeit, diese Säure synthetisch darzustellen, um durch Vergleich ihre Identität zu beweisen. Den Aufbau dieser Säure habe ich in folgender Weise durchgeführt:



Die α-Aethyl-γ-isopropyl-buttersäure entsprach in ihren äußeren Eigenschaften wohl der Abbau-Nonylsäure, ihr Siedepunkt lag aber um 3—4° höher, nämlich bei 237°—238°. Die Säureamide beider Säuren kristallisierten in feinen Nadeln. Während das Säureamid der Abbausäure aber bei 104°—105° schmolz, lag der Schmelzpunkt des anderen bei 61°—62°, und der Mischschmelzpunkt beider ergab eine Depression von annähernd 10°. Nach diesen Ergebnissen können die synthetische und die Abbausäure nicht identisch sein, die Lage der Doppelbindung im stickstoffreien Restkörper muß daher eine andere sein, als man nach der bisherigen Arbeitsformel annehmen durfte. Die Seitenkette kann demnach auch nicht in α-Stellung zum Stickstoff stehen, und die bisher für Lupinin aufgestellte hypothetische Formel muß fallen gelassen werden.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Anhydrolupinin mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer, wässriger Lösung.

1,91 g Anhydrolupinin wurde in einem Gemisch von 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 9 ccm Wasser gelöst. Oxydiert wurde mit Kaliumpermanganatlösung in einer Kältemischung mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über —3° stieg und daß das Kaliumpermanganat vollständig entfärbt war, bevor neue Lösung aus der Bürette zugegeben wurde. Bei tropfenweiser Zugabe des Oxydationsmittels dauerte es 8 Stunden, bis die Permanganatfarbe bestehen blieb. Es wurden 14 ccm Lösung verbraucht. Unter der Voraussetzung, daß zwei Sauerstoffatome zur Oxydation verbraucht würden, errechnen sich für 1,9 g Anhydrolupinin in saurer Lösung 1,601 g Kaliumpermanganat, entsprechend 28,8 ccm Lösung 1=18. Es bestand also die Vermutung, daß bei einem Verbrauche von nur 14 ccm nur ein Sauerstoffatom verbraucht, bezw. angelagert würde. Die Flüssigkeit zeigte noch nach 24 Stunden den Farbton des Permanganats.

Zum Nachweis von evtl. abgespaltenem Aceton wurden von einem Teile der oxydierten Lösung 50 ccm der Destillation unterworfen, davon 10 ccm abdestilliert und davon wiederum 3 ccm. Nitroprussidnatrium rief in dem alkalisierten Destillate keine Verfärbung hervor. Die oxydierte Lösung, mit Wasserstoffsuperoxyd entfärbt, verfärbte sich nach dem Alkalisieren auf Zusatz von Nitropussidnatriumlösung stark, auf Zusatz von Essigsäure vertiefte sich zuerst der violette Farbton, verschwand dann aber bald vollkommen. Ein Vergleichsversuch mit einer Lösung von schwefelsaurem Anhydrolupinin ergab dieselben Verhältnisse für Anhydrolupinin.

Ein Teil der titrierten, entfärbten Lösung wurde ausgeäthert, 1) aus schwefelsaurer Lösung, 2) nach dem Alkalisieren mit Ammoniak, 3) nach starkem Alkalisieren mit Natronlauge. Bei 1) blieb kein Rückstand nach dem Verdampfen des Aethers, 2) und 3) lieferten einen ölartigen, gelbgrünen, stark narkotisch riechenden Rückstand. Nach 12 Stunden war derselbe vollkommen verharzt und dunkelrot gefärbt. Aus frisch ausgeäthertem Alkaloid wurden sofort Goldsalze dargestellt, ebenso direkt aus der

schwefelsauren Lösung nach dem Entfärben mit Wasserstoffsuperoxyd. Das Goldsalz fiel auf Zusatz von Goldchlorid sofort in Blättchen aus, die bei 148° schmolzen.

0,1225 g Subst.: 0,049 g Au.
0,2356 g „ : 0,2132 g CO_2, 0,0825 g H_2O.
$C_{10}H_{17}HNAuCl_4$. Ber. Au 40,14; C 24,43; H 3,66.
Gef. 40,00; 24,68; 3,92.

Nach den Ergebnissen der Analyse handelt es sich demnach um unverändertes Anhydrolupinin. Das durch Zerlegen des Goldsalzes mit Schwefelwasserstoff wiedergewonnene Alkaloid war optisch inaktiv.

Bei einem zweiten Oxydationsversuche oxydierte ich in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur. Das Permanganat wurde schnell verbraucht, Braunstein schied sich in reichlicher Menge ab. Es wurde solange Oxydationsmittel zugegeben, bis die Permanganatfarbe bestehen blieb. Nach dem Entfärben der Flüssigkeit und nach starkem Alkalisieren ätherte ich aus und verwandelte das Alkaloid sofort in das Goldsalz. Nach wiederholtem Umlösen bildete dieses goldgelbe, dünne Blättchen. Dasselbe Goldsalz wurde direkt aus der schwefelsauren Lösung erhalten. Beim Umlösen schmolz es nach geringem Erwärmen zu öligen Tropfen zusammen, die sich leicht in Wasser lösten. Wahrscheinlich war das Goldsalz nicht einheitlich; es schmolz zwischen 75° und 78°, bei einem anderen Versuche bei 82°.

5,779 mg Sbst.: 2,253 mg Au = 38,9 %.

Nach der Größe des Goldgehaltes konnte es sich um ein Anhydrolupinin handeln, das ein Sauerstoffatom in wahrscheinlich äthylenoxydartiger Bindung aufgenommen hatte. Berechnet für dieses Goldsalz: 38,9 % Au.

Um festzustellen, ob in den Mutterlaugen des Goldsalzes vom F. P. 148° des ersten Versuches das leicht lösliche Goldsalz vom F. P. 78° enthalten war, fällte ich das Goldsalz 148° vollkommen aus, worauf ich die Mutterlaugen vorsichtig eindunstete. Es war kein kristallisiertes Goldsalz zu erhalten, gegen Ende erfolgte starke Reduktion zu metallischem Golde.

Oxydation von Anhydrolupinin mit Kaliumpermanganat in Aceton.

Nach der Vorschrift von Höllwig[1]) wurden 5 g frisch im Vakuum rektifiziertes Anhydrolupinin in Aceton, das über Kaliumpermanganat destilliert war, mit feinst gepulvertem Kaliumpermanganat in einer Kältemischung vorsichtig oxydiert. Das Aceton wurde abdestilliert, die zurückbleibende, braune, zähe Masse in Wasser gelöst und wiederholt mit Aether zuerst aus ganz schwach schwefelsaurer, dann aus alkalischer Lösung ausgezogen. Aus saurer Lösung erhielt ich a) 3,9 g, aus alkalischer b) 0,71 g Base. Der Körper a) bildete ein leicht bewegliches, aromatisch riechendes Oel von schwach saurer Reaktion und wirkte stark reduzierend auf Goldchloridlösung. Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben 0,26 %. Da ein stickstoffhaltiger Körper von dem Braunstein mit niedergerissen sein konnte, kochte ich diesen wiederholt mit Wasser und dann mit Chloroform aus. Nach dem Abdunsten der Auszüge hinterblieb ein zäher, braunroter Syrup. Bei der fraktionierten Fällung seiner salzsauren Lösung mit Goldchlorid schieden sich zuerst braunschwarze Flocken, dann ebensolche öligen Tropfen ab, die sich in den letzten Fraktionen zu hellbrauner Farbe aufgehellt hatten. Kristallisation war aus verschiedensten Lösungsmitteln nicht zu erzielen. Ebenso verhielt sich das Platinsalz.

Zum Versuch der Salzbildung einer vielleicht entstandenen Aminosäure kochte ich eine Anschüttelung des Körpers in Wasser mit einer Anschwemmung von Kupferhydroxyd und filtrierte. Das Filtrat war schwach hellgrün gefärbt. Kupfer war aber in dem Filtrate nicht nachweisbar, es hatte also keine einfache Salzbildung stattgefunden, es kam nur etwa Komplexsalzbildung in Frage. Nach mehrwöchentlichem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz wurde mit dem braunen Syrup eine N-Bestimmung nach Kjeldahl ausgeführt. Gefunden 4,5 % N, für Anhydrolupinin errechnet 9,6 % N.

Der Körper b), 0,71 g, roch stark nach Coniin und war wahrscheinlich durch Polymerisation braun gefärbt und verharzt. Zu seiner salzsauren Lösung gab ich fraktioniert Goldchlorid. Zuerst schieden sich braune Flocken ab, dann goldgelbe, dunkler

[1]) Dissert. Marburg, 1927.

werdende Oeltropfen, die allmählich fest wurden. Beim Erwärmen bildete dieses Goldsalz wieder Tropfen, aus verdünnten Lösungen erhielt ich es in feinen Blättchen vom F. P. 148°--149°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Goldsalz des Anhydrolupinins ergab eine starke Depression, er lag bei 125°–129°. Daß es sich nicht um das Goldsalz des Anhydrolupinins handeln konnte, zeigten auch die Goldwerte.

0,2275 g Sbst.: 0,085 g Au = 37,36%.

14,501 mg Sbst: 5,414 mg Au = 37,33%.

Ich kann mithin die Angabe von Höllwig nicht bestätigen, der unverändertes Anhydrolupinin als Goldsalz gefunden hat. Der Goldgehalt konnte bei Annahme der bisherigen Arbeitsformel dem Goldgehalte der Glykolform des Anhydrolupinins entsprechen.

Errechnet für $C_{10}H_{19}O_2N.HAuCl_4$: 37,56% Au.

Dieser Körper ist als ein Pinakon aufzufassen; unter geeigneten Bedingungen mußte er die Pinakolinumlagerung ergeben. Nach Fittig[1]) wurden 3,58 g des Körpers mit 10 g Wasser und 10 g Oxalsäure 3½ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich dabei allmählich dunkelbraun. Das Reaktionsprodukt roch angenehm aromatisch. Es wurde mit Wasser verdünnt und die Oxalsäure als Calciumoxalat ausgefällt. Das überschüssige Calcium wurde mit Schwefelsäure gefällt, und dann wurde wiederholt ausgeäthert.

1. Aus saurer Lösung gewann ich 0,43 g eines schwach hellbraunen, aromatisch riechenden Oeles. Ein Goldsalz war von diesem Körper nicht zu erhalten, denn das zugesetzte Goldchlorid wurde sofort zu Gold reduziert.

2. Aus alkalischer Lösung wurden 1,85 g eines braunen, narkotisch riechenden Oeles von schwach alkalischer Reaktion ausgeäthert. Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung des Körpers erfolgte Abscheidung von öligen, dunkelbraunen Tropfen, die bald fest wurden. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhielt ich goldgelbe, feine Blättchen vom F. P. 143°.

12,044 mg Sbst.: 4,528 mg Au = 37,59%.

Für das erwartete Pinakolin errechnen sich 38,88% Au.

Der Geruch des aus saurer Lösung ausgeätherten Körpers war identisch mit dem des Produktes, das durch Ausäthern aus

[1]) Archiv 114, S. 56.

saurer Lösung bei der Oxydation von Anhydrolupinin mit Kaliumpermanganat in Aceton erhalten wurde. Das ließ den Gedanken aufkommen, daß dieser Körper vielleicht schon das gesuchte Pinakolin wäre. Dann mußte sich auch die Methylgruppe der Seitenkette bei der Oxydation mit Jod in alkalischer Lösung leicht abspalten lassen und eine Carbonsäure entstehen. Beide Körper gaben die Nitropussidnatriumreaktion und zeigten auf Zusatz von Jod in alkalischer Lösung Abscheidung von Jodoform. Um festzustellen, ob die Reaktionen etwa von beigemengtem Aceton herrührten, löste ich 0,8 g des Körpers in 20 ccm Wasser -- es trat eine ganz schwache Trübung ein — und destillierte. 15 ccm Destillat wurden in 5 Fraktionen aufgefangen. Alle Fraktionen ergaben die Jodoformreaktion, der trübe Rückstand im Destillierkolben in verstärktem Maße. Diesen Rückstand, 4 ccm, füllte ich mit Wasser auf 20 ccm auf und destillierte 15 ccm ab. Destillate und Rückstand zeigten wieder stark positive Reaktionen. Der zweite Rückstand im Destillierkolben wurde mit Jod zu Ende oxydiert. Dann wurde vom Jodoform abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert, nachdem überschüssiges Jod durch schweflige Säure entfernt und das Ganze mit Schwefelsäure angesäuert worden war. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieb ein äußerst geringer, weißgrauer, amorpher Rückstand, der in Wasser schwer löslich war. Durch tagelange Perforation mit Aether konnte die Ausbeute nicht verbessert werden. Auf Zusatz von Ammoniak löste er sich sofort; verdünnte Schwefelsäure fällte den Körper alsbald wieder aus. Leider stand die Ausbeute in gar keinem Verhältnis zur Menge des oxydierten Körpers. Die Annahme einer Ketonsäure wurde hinfällig durch die Feststellung, daß der Körper, der ganz schwach saure Reaktion zeigte, sich nicht in Soda löste. Bei der Annahme eines Ketons wurde zur Feststellung der Größenordnung desselben der Verbrauch an Jod bei der Oxydation maßanalytisch bestimmt. Um den Körper frei von Aether oder Acetonbeimengungen zu wissen, wurde er nach dem Trocknen über frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat unter einem Drucke von 9—12 mm 10 Stunden auf einer Temperatur bis 35° erhalten, unter ständigem Durchperlen von Luft. 1,6 g des Körpers erfuhren dabei einen Gewichtsverlust von 0,7 g. Der Rückstand war leicht beweglich und roch nur noch wenig aromatisch.

Titration 1. 0,0525 g Sbst. verbrauchten zur Oxydation 31,4 ccm n/10 Jodlösung. Die Größenordnung des vorliegenden Körpers muß bei der Annahme eines Ketons zwischen der Molekulargröße des Acetons und der eines gesuchten Ketons vom Molekulargewicht von 167 liegen.

Beim Ausäthern aus saurer Lösung hinterblieb wieder nur ein äußerst geringer Rückstand eines weißgrauen, amorphen Körpers, dessen Menge durchaus nicht äquivalent der gebildeten Jodoformmenge war.

Oxydation von Anhydrolupinin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung.

Bei Versuchen, Anhydrolupinin in schwefelsaurer, wässriger Lösung mit Chromsäure zu oxydieren, wurde lestgestellt, daß bei der Verkochung reichliche Mengen von Kohlendioxyd abgespalten wurden und außerdem eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstand. Um aus der Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds und dem Verbrauch an Chromsäure einen Einblick in den Verlauf der Oxydation zu gewinnen, wurden die Versuche quantitativ ausgewertet. Die Menge der angewandten Chromsäure wählte ich so, daß nach beendetem Versuch ein Ueberschuß vorhanden war. 1 g frisch im Vakuum rektifiziertes Anhydrolupinin wurde in einem Gemisch von 5 ccm Wasser und 0,5 ccm Schwefelsäure gelöst und zu einer Mischung von 8 g Chromsäure, 10 ccm Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch beider Teile erwärmte sich auf etwa 50—60°. Außerdem schieden sich sofort in reichlicher Menge chromatgelbe Kristalle ab, die sich bei weiterem Erwärmen wieder lösten. Die Verkochung nahm ich am Rückfluß vor und erhitzte so lange, bis keine Abspaltung von Kohlendioxyd mehr stattfand, die Oxydation also als beendet angesehen werden konnte. Nachdem der Kolbeninhalt einige Zeit im Sieden war, ging die chromatgelbe Farbe allmählich in Olivgrün über, wobei Mischfarben auftraten je nach dem Grade, in dem noch unverbrauchte Chromsäure zugegen war. Die Versuchsdauer bewegte sich zwischen 11 und 14 Stunden. Das bei der Oxydation gebildete Kohlendioxyd wurde abgesaugt und im Kaliapparat zur Wägung gebracht, nachdem durch blinde Versuche die Eignung und einwandfreie Be-

schaffenheit der Apparatur erwiesen war. Das Reaktionsgemisch befreite ich durch alkalifreies Bariumhydroxyd von Chrom- und Schwefelsäure und ätherte barytalkalisch aus. Die alkalische Flüssigkeit wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert und durch Wasserdampfdestillation die flüchtige Säure abgetrieben. Das saure Destillat titrierte ich mit n/10 Kalilauge und Phenolphtalein als Indikator. Der Rückstand im Destillierkolben wurde sauer ausgeäthert, sodann mit alkalifreiem Bariumhydroxyd äquilibriert, vom Bariumsulfat abgesaugt und bei mäßiger Temperatur bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum eingeengt.

Bei der Annahme, daß für die Oxydation von Anhydrolupinin 9 Sauerstoffatome verbraucht würden, errechnet sich für 1 g Anhydrolupinin eine Menge von 4 g Chromsäure. Die Versuche zeigten, daß diese Menge nicht ausreichend war. Wandte ich die doppelte Menge, 8 g Chromsäure, an, so war stets nach Beendigung des Versuches noch unverbrauchte Chromsäure zugegen.

Versuch 1.

1 g Anhydrolupinin wurde 14 Stunden oxydiert. Bestimmung des Kohlendioxyds:

Gewogen: 0,7974 g CO_2. Diese Menge würde auf C umgerechnet 1,73, also fast zwei aboxydierten C-Atomen entsprechen.

Flüchtige Säure: Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 46,7 ccm n/10 KOH. Das erhaltene Salz konnte ich als das Kaliumsalz der Essigsäure qualitativ kennzeichnen. Unter der Annahme, daß 1 Mol Essigsäure gebildet wurde, errechnen sich 0,396 g. Gefunden durch Titration: 0,2802 g.

Aus einem Teil der titrierten Säure stellte ich das Silbersalz dar. Nach dem vollkommenen Neutralisieren mit Salpetersäure schied sich nach Zugabe von Silbernitratlösung das Salz in feinen, silberglänzenden Schüppchen und ebensolchen Nadeln ab. Die gefundenen Silbermengen entsprachen nicht dem für Silberacetat errechneten Werte, so daß man annehmen kann, daß es sich bei der gebildeten Säure um Essigsäure im Gemisch mit kleinen Mengen hochmolekularer Säuren handelt. Eine Trennung der schon äußerlich an den verschiedenen Kristallformen als nicht gleichartig erkannten Silbersalze gelang nicht.

0,7125 g Sbst.: 0,4568 g Ag.
CH_3COOAg. Ber. Ag 64,6. Gef. Ag 64,11.

Bestimmung von CrO_3: Nach der Verkochung wurde Chrom mit Bariumhydroxyd ausgefällt und der dunkelgrün gefärbte Niederschlag wiederholt mit konzentrierter Sodalösung ausgekocht. In der so erhaltenen, chromatgelben Flüssigkeit wurde das Chrom jodometrisch bestimmt. Gefunden 1,35 g CrO_3, angewandt 8 g CrO_3, mithin zur Oxydation verbraucht 6,65 g CrO_3. Sie entsprächen 14,96 verbrauchten Atomen Sauerstoff.

Aus alkalischer Lösung ausgeäthert — kein Rückstand. Der Aetherauszug aus der schwefelsauren Lösung hinterließ einen grauen, festen Rückstand, der stark sauer reagierte. Er wurde mit derselben Ausschüttelung eines Versuches mit größeren Mengen Ausgangsmaterial vereinigt und als Bernsteinsäure erkannt. Die Säure war wasserlöslich und kristallisierte beim Einengen der Mutterlauge in grauen, derben Kristallen. Bis zur Reinheit umkristallisiert schmolz die Substanz bei 183°. Der Mischschmelzpunkt mit Bernsteinsäure lag bei 184°.

0,0564 g der Säure neutralisierten 9,49 ccm n 10 KOH. Errechneter Verbrauch an n/10K-OH für $(CH_2COOH)_2$: 9,55 ccm n/10-KOH.

0,6 g Rückstand verblieben nach dem genauen Aequilibrieren des Destillationsrückstandes als hellbrauner, dicker, öliger Syrup. Auf Zusatz von Goldchlorid zu einer schwach salzsauren Lösung des Körpers entstand ein flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste und beim Wiedererkalten in gut ausgebildeten, goldgelben Kristallblättchen erhalten wurde. Die gewonnene Menge entsprach durchaus nicht der erwarteten Ausbeute.

Beim Umkristallisieren des Goldsalzes trat zuerst starke Reduktion zu metallischem Golde ein. Das reine Goldsalz kristallisierte in wohlausgebildeten Drusen oder Schuppen vom F. P. 110°.

4,622 mg Sbst.: 1,811 mg Au = 39,19%.
4,490 mg Sbst.: 1,760 mg Au = 39,2%.

Aus dem Goldwerte errechnet sich das Molgewicht des Körpers zu 163.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

1) 4,622 mg Sbst.: 3,430 mg CO_2 = 20,25 % C,
1,26 mg H_2O = 3,05 % H.

2) 4,490 mg Sbst.: 3,330 mg CO_2 = 20,24 % C,
1,26 mg H_2O = 3,14 % H.

Aus den Analysenergebnissen errechnet sich die Formel $C_8H_{15}NO_2$. Der Kohlenstoffwert ist aber um 0,9 % zu hoch gefunden, der Goldwert um 0,4 % zu niedrig.

Da die erhaltene Goldsalzmenge nicht der erwarteten entsprach, lag die Vermutung nahe, daß in dem Syrup als Hauptbestandteil ein Körper war, der entweder gar kein, oder aber ein sehr leicht lösliches Goldsalz gab. Die Mutterlaugen des Goldsalzes 110° wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es resultierte ein harziger, hellgrüner Syrup. Die Stickstoffprobe nach Lasseigne fiel positiv aus. Bei einem weiter unten beschriebenen Versuch gelang es, nach der Reinigung dieses Syrups ein gut kristallisiertes Goldsalz vom F. P. 146° in geringer Ausbeute zu erhalten.

Oxydationsversuch 2.

0,5 g Anhydrolupinin wurden 13 Stunden verkocht. Es wurden gefunden:

1) 0,4004 g CO_2 entsprechend 1,74 C-Atomen,

2) 0,168 g Essigsäure — errechnet 0,198 g,

3) 3,4 g CrO_3 entsprechend 15,3 Sauerstoffatomen. Die Oxydation ist also fast genau so verlaufen wie Oxydation 1).

Zur Untersuchung des nach dem Aequilibrieren mit Bariumhydroxyd verbleibenden Rückstandes und der daraus hergestellten Goldsalze wurde eine größere Menge Anhydrolupinin mit Chromsäure oxydiert. Es hinterblieb wieder ein hellbrauner, zäher, öliger Syrup. Das Goldsalz, analog dem Goldsalze vom F. P. 110° des ersten Versuches, zeigte einen F. P von 105°.

7,868 mg Sbst. : 3,112 mg Au = 39,56 %.

Da der Goldwert fast theoretisch auf das Goldsalz der Verbindung $C_8H_{15}NO_2$ paßt — errechnet 39,6 % Au — wurde von diesem Goldsalz eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ausgeführt.

6,585 mg Sbst.: 4,690 mg CO_2 = 19,88 % C,
1,78 mg H_2O = 3,025 % H.

Der Kohlenstoffwert der Analyse ist der Theorie gegenüber um 0,5% zu hoch. Nach wiederholten Umlösen stieg der Schmelzpunkt auf 108° und 109°, Goldbestimmungen ergaben wieder den Goldgehalt des Goldsalzes 110°.

1) 6,897 mg Sbst.: 2,712 mg Au = 39,32%.
2) 6,859 mg Sbst.: 2,688 mg Au = 39,19%.

Anscheinend liegt ein Gemisch zweier Goldsalze vor, dessen Trennung bei den zur Verfügung stehenden geringen Mengen nicht gelang.

Da wie bei dem Oxydationsversuch I die Goldsalzmenge nicht der erwarteten entsprach, wurden die Mutterlaugen mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Es hinterblieb ein brauner, zäher Syrup. Von einem Teil desselben versuchte ich, das Platinsalz darzustellen. In wässriger Lösung gelang die Darstellung nicht, wohl aber erfolgte in absolut alkoholischer Lösung Kristallisation in glänzenden Schuppen. F. P. 194°.

15,237 mg Sbst.: 4,488 mg Pt = 29,45%. Das aus dem Platinwerte errechnete Molgewicht beträgt 126.

Der zweite Teil des Syrups wurde unter der Annahme, daß eine Piperidincarbonsäure vorlag, weiterverarbeitet und diese über das Nitrosoderivat zu reinigen versucht [1]). Den Syrup digerierte ich in konzentrierter, wässriger Lösung längere Zeit mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade und setzte noch etwas Salzsäure zu. Es schied sich bald ein braunes Oel ab, in Tropfen auf der Oberfläche schwimmend, das ich nach Beendigung der Einwirkung mit Chloroform ausschüttelte. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterblieb ein hellgrüner, zäher Syrup, der als Nitrosoderivat mit Salzsäuregas zerlegt wurde. Selbst bei langem Stehen erfolgte keine Kristallisation des erhaltenen, syrupösen Körpers. Ein Platinsalz war aus wässriger Lösung nicht zu erzielen. In absolut alkoholischer Lösung setzte sich beim langsamen Eindunsten auf dem Boden des Gefäßes ein tief dunkelbraunes Oel ab. Es wurde wieder in Alkohol gelöst, und zu der Lösung viel Aether gegeben. Es erfolgte Abscheidung eines tief dunkelbraunen Oeles, die ätherische Lösung war braun gefärbt. Oel und ätherische Lösung wurden durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der ätherischen Lösung hinterblieb etwas hellgrüner Syrup, der ein

[1]) Ber. 25 S. 2772.

Goldsalz vom F. P. 105°—106° lieferte. Nach dem Zerlegen des Oeles mit Schwefelwasserstoff blieb ein schwach gelbbraun gefärbter, sehr zäher Syrup zurück. Kristallisation erfolgte nicht. Auf Zusatz von Goldchloridlösung zu einer schwach salzsauren Lösung des Körpers kristallisierte bei vorsichtigem Einengen der Lösung ein Goldsalz in Platten oder Nadeln. Die Kristalle waren überaus leicht wasserlöslich. F. P. 146°. Das Goldsalz enthält $^2/_3$ Mol Kristallwasser.

1) 19,307 mg Sbst.: 1,26 mg H_2O = 6,52.
2) 19,222 mg Sbst.: 1,258 mg H_2O = 6,53.

$C_7H_{13}NO_4$. $HAuCl_4 + H_2O$. Ber. H_2O 9,32.

17,9 mg wasserfreies Goldsalz: 6,853 mg Au = 38,14.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

4,921 mg wasserfreies Goldsalz: 2,950 mg CO_2,
1,28 mg H_2O

$C_7H_{13}NO_4$. $HAuCl_4$. Ber. C = 16,32; H = 2,72; Au = 38,29.
$C_7H_{11}NO_4$. $HAuCl_4$. Ber. C = 16,37; H = 2,72; Au = 38,44.
Gef.: C = 16,35; H = 2,89; Au = 38,14.

Einwirkung von metallischem Natrium auf Lupinin in Benzollösung.

Nach der Vorschrift von H. Steinsiek löste ich 2,5 g Lupinin in Benzol, das über Natrium getrocknet war, und preßte in diese Lösung etwa 1,5 g metallisches Natrium. Das Reaktionsgemisch wurde drei Tage lang im Sieden erhalten. Schon am zweiten Tage hatte die Benzollösung eine goldgelbe Farbe angenommen; über dem Boden des Kolbens lagerte eine undurchsichtige, gelbliche, gelatinöse Masse, die sich beim Erwärmen zum größten Teile in Benzol löste, in der Kälte sich wieder abschied. Das Alkaloid entzog ich nach Beendigung des Versuches dem Reaktionsgemisch durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser. Dann gab ich nach dem Vertreiben des im Wasser gelösten Benzols überschüssige Natronlauge hinzu und zog die freie Base mit Aether aus. Die Ausschüttelung wurde fraktioniert vorgenommen. Die erste Fraktion von 1,57 g aus schwach alkalischer Lösung bildete ein goldgelbes, zähes Oel von schwach tabakartigem Geruche. Kristallisation erfolgte nicht. Die zweite Fraktion aus sehr stark alkalischer Lösung ergab 0,22 g eines ebenfalls goldgelben Oeles,

das aber nach kurzer Zeit in feinen, strahlig angeordneten, gelben Nadeln erstarrte. Der feste Kristallkuchen war mit etwas goldgelber, ölartiger Substanz durchsetzt Fraktion 1) kristallisierte nach dem Animpfen ebenfalls, nur lagerten die ausgeschiedenen Kristalle in sehr viel Oel.

Beim starken Alkalisieren schieden sich braune Flocken ab, die in Aether unlöslich waren. Ein kristallisiertes Gold- oder Platinsalz war von ihnen nicht zu erzielen.

Die Kristalle — ich bezeichne sie von jetzt ab als Isolupinin — wurden durch starkes Absaugen von dem Oel getrennt. Von letzterem stellte ich durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorid die Goldsalze dar. Die Fraktionen bildeten goldgelbe Blättchen oder Drusen, die nach wiederholtem Umlösen zwischen 135° und 137° schmolzen. Die Goldbestimmungen ergaben Goldgehalte von 38,64%—38,67 % Gold, Werte, die dem Goldgehalte des Lupiningoldsalzes entsprechen. Goldsalze von höheren Schmelzpunkten als 137° erhielt ich bei mehreren Versuchen nie, im Gegensatz zu H. Steinsiek. Linksdrehung der Base konnte nach Zerlegung der Goldsalze mit Schwefelwasserstoff nicht beobachtet werden; sämtliche Fraktionen drehten die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts.

Die Ausbeuten an Alkaloid blieben dieselben, auch wenn die Einwirkung von Natrium auf 6 Tage oder länger ausgedehnt wurde.

Die Tatsache, daß Steinsiek neben einem rechtsdrehenden Körper auch Lupinin gefunden hat, erkläre ich mir so, daß ein Teil des Lupinins vom Natrium nicht angegriffen worden war und als unverändertes Ausgangsmaterial wiedergefunden wurde.

Kürzte ich die Versuchsdauer auf 2 bis $1^1/_2$ Tage ab, oder erhöhte ich die Konzentration an Lupinin im Benzol, so konnte ich Lupinin nachweisen, und zwar im Oele auf die folgende Art:

Nachdem das auskristallisierte Isolupinin durch scharfes Absaugen von dem Oele getrennt war, wurde dieses zunächst sich selbst überlassen. Nach 6monatigem Stehen hatten sich wenig Kristalle abgeschieden, die sich im Gegensatz zum Isolupinin als leicht löslich in Petroläther erwiesen.

Durch Aufstreichen auf Ton erhielt ich sie rein weiß; aus Petroläther kristallisierten sie in derben, weißen Nadeln vom F. P.

66°—67°. Der Mischschmelzpunkt mit Lupinin lag bei 67°, mit Isolupinin trat beim Verreiben Verflüssigung ein. In 1,12 %iger Lösung im 2 dcm Rohr war $[\alpha]_D^{22°} = 25{,}51°$. Diese Kristalle waren also Lupinin.

Der goldgelbe, bei längerem Stehen dunkelbraune, zähe Syrup, schwach schirlingartig riechend, wurde in salzsaurer Lösung mit heißgesättigter Quecksilberchloridlösung versetzt. Im Anfang schied sich ein harziger, dunkelbrauner Körper in zähen Tropfen an den Gefäßwandungen ab; auf weiteren Zusatz von Quecksilberchloridlösung fiel dann ein rein weißes, pulvriges Quecksilbersalz aus, das vollkommen ausgefällt wurde. Den dunkelbraunen, harzigen Körper A kochte ich wiederholt mit Wasser aus, zerlegte die Lösung sowie das Quecksilbersalz B und die Mutterlaugen desselben C mit Schwefelwasserstoff und ätherte nach starkem Alkalisieren das Alkaloid aus. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieben:

C) Sehr wenig eines schwach schierlingartig riechenden, rein weißen Oeles.

B) die Hauptmenge als ebensolches, farbloses Oel.

A) ein gelbes, zähes, nicht kristallisierendes Oel.

Die Anteile B und C wurden vereinigt.

Bei einigem Stehen im Eksickator setzte bald Kristallisation ein, so daß die ganze Masse fest wurde. Durch Umlösen aus Petroläther erhielt ich die Hauptmenge dieses Körpers als spitze, feine Nadeln vom F. P. 76°. Nach den physikalischen Konstanten waren sie Isolupinin.

Das Oel A wurde der Polarisation unterworfen; in Wasser löste es sich erst auf Zusatz von Salzsäure klar auf. Eine 1,67 %ige Lösung im 2 dcm Rohre zeigte $[\alpha]_D^{20°} = +3{,}2°$. Das Goldsalz kristallisierte in Schuppen und zeigte eine Schmelzlinie von 118°—135°.

Nach den Untersuchungen besteht also das Oel zum größten Teil aus Isolupinin, das durch Zersetzungsprodukte in Lösung gehalten wird.

Eine Umlagerung des Lupinins in Isolupinin durch Kochen von Lupinin in Benzol am Rückfluß ohne Zusatz von Natrium konnte nicht erzielt werden.

Isolupinin.

Die vom Oele abgesaugten Kristalle wurden von dem anhaftenden Oele durch vorsichtiges Nachwaschen mit Petroläther möglichst befreit. Es hinterblieben gelbe, derbe Nadeln, die aus Petroläther oder einem Petroläther-Acetongemisch umkristallisiert wurden. Aus Petroläther erhielt ich das Isolupinin in feinen, spitzen, seidig glänzenden Nadeln vom F. P. 76°; einige Kristalle schmolzen erst bei 78°. In Wasser und in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, ist die Base leicht löslich. Letzteres ist ein hervorstechender Unterschied von Lupinin. Mit Lupinin ergibt Isolupinin eine starke Depression. Mischschmelzpunkt 40°—42°.

Golddoppelsalz des Isolupinins. $C_{10}H_{19}ON.HAuCl_4$

Das schwer lösliche Goldsalz kristallisiert in Schuppen oder feinen Nadeln und kann aus heißem Wasser oder Alkohol umkristallisiert werden. F. P. 138°—139°.

7,669 mg Sbst. : 2,972 mg Au.

$C_{10}H_{19}ON.HAuCl_4$. Ber. Au 38,74. Gef. Au 38,7.

Platindoppelsalz. $(C_{10}H_{20}ON)_2$ Pt Cl_6.

Isolupinin wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und die berechnete Menge Platinchlorid nebst etwas Alkohol zugesetzt. Im Vakuum über Aetzkalk läßt man eindunsten und erhält dabei große, rubinrote, kristallwasserfreie Kristalle. Im Gegensatz zum Platinsalz des Lupinins ist das des Isolupinins in Alkohol schwer löslich und läßt sich aus diesem umkristallisieren. F. P. 186° unter Aufschäumen.

11,924 mg Sbst.: 3,1245 mg Pt.

$(C_{10}H_{20}ON)_2.PtCl_6$. Ber. Pt 26,10. Gef. Pt 26,20.

Optisches Verhalten des Isolupinins.

Wässrige Lösungen im 2 dcm Rohre lenkten die Ebene des polarisierten Lichtes im Gegensatz zum Lupinin nach rechts ab. Es zeigte eine 4,24%ige Lösung $[\alpha]_D^{15°} = + 37,77°$, eine 8,28%ige Lösung $[\alpha]_D^{15°} = + 37,73°$, eine 2,92%ige Lösung $[\alpha]_D^{15°} = + 38,5°$. Im Mitel $[\alpha]_D^{15°} = + 38,17°$.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

0,2042 mg Sbst.: 0,5312 mg CO_2; 0,2075 mg H_2O.

3,130 mg Sbst.: 0,231 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{10}H_{19}ON$. Ber. C = 71,00; H = 11,25; N = 8,28.
Gef. C = 70,95; H = 11,36; N = 8,34.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode mit Eisessig als Lösungsmittel führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Mit Benzol als Lösungsmittel wurden mehrere Versuchsreihen angestellt. Ich fand dabei steigende Molekulargewichte mit steigender Konzentration des Isolupinins im Benzol. Trug ich die gefundenen Werte auf Kurven auf, so führten diese durch Extrapolation zu dem erwarteten Molekulargewicht von 166. Als Alkohol neigt demnach Isolupinin, in Benzol gelöst, zur Assoziation von Molekülen. Eigenartig ist, daß Lupinin in demselben Lösungsmittel unter denselben Versuchsbedingungen keinerlei Assoziationen aufwies. Bestimmungen führten sofort zu dem erwarteten, theoretischen Molekulargewicht.

Darstellung von Anhydroisolupinin.

6,0 g Isolupinin erhitzte ich nach der von Willstätter und Fourneau[1]) für die Darstellung von Anhydrolupinin aus Lupinin gegebenen Vorschrift mit Eisessig-Schwefelsäure unter Rückfluß. Nach Beendigung der Einwirkung goß ich die mit Kohleteilchen durchsetzte Flüssigkeit auf Eis, gab überschüssige Natronlauge hinzu und zog die freie Base mit Aether aus. Der Aether hatte eine braungelbe Farbe. Nach dem Abdestillieren desselben hinterblieben 4,2 g eines dunkelbraunen, unangenehm narkotisch riechenden Körpers. Im Vakuum ging er als goldgelbes, überaus leicht verharzendes, zähes, stinkendes Oel über. p = 24—25 mm, Thermometer im Dampfraum 153°—155°, Metallbad 180—190°.

Die Base siedet also erheblich höher als das Anhydrolupinin aus Lupinin, das im Vakuum unter 24—25 mm Druck bei 103° bis 105° übergeht. Die Base sowie das salzsaure Salz sind optisch inaktiv. Eine 5%ige Lösung der Base in 96%igem Alkohol sowie 4 und 8%ige wäßrige Lösungen des salzsauren Salzes zeigten keine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes.

Goldsalz des Anhydroisolupinins.

$C_{10}H_{17}N.HAuCl_4$.

Das Goldsalz ist schwer löslich in Wasser, kann gut aus

[1]) Ber. 35, 1910 (1902).

verdünntem Alkohol umkristallisiert werden und bildet dünne, glänzende Blättchen vom F. P. 145° – 146° (Anhydrolupinin Goldsalz: F. P. 140°—141°).

0,2414 g Sbst.: 0,0967 g Au.

$C_{10}H_{17}N.HAuCl_4$. Ber. Au 40,14. Gef. Au 40,06.

Einwirkung von metallischem Natrium in Benzollösung auf Isolupinin.

Isolupinin wurde, um es durchaus frei von Lupinin zu erhalten, mit niedrig siedendem Petroläther ausgekocht. 5 g dieses so behandelten Isolupinins wurden unter genau denselben Bedingungen, wie sie bei der Darstellung des Isolupinins angegeben wurden, 3 Tage lang am Rückflußkühler in Benzollösung mit Natrium erhitzt. Nach einem Tage bobachtete ich wieder die Abscheidung einer gelatinösen Masse. Die Benzollösung hatte sich gelb gefärbt. Beim Aufarbeiten des Alkaloides nach der Beendigung des Versuches blieb eine feste Kristallmasse von 4,1 g zurück, die von wenig gelbem Oel durchsetzt war. Die Kristalle erwiesen sich als Isolupinin. Das Oel wurde in schwach salzsaurer Lösung fraktioniert mit Goldchloridlösung versetzt.

Goldsalz 1) ölige, braune Tropfen, nicht erstarrend.

„ 2) schuppenförmige goldgelbe Kristalle vom F. P. 137°—138°.

„ 3) ebenso; F. P. 137°—138°.

Die Kristallisationen 2) und 3) wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die freie Base stellte einen rein weißen Syrup dar, der bald zu einem Kristallbrei erstarrte, bestehend aus feinen, spitzen Nadeln. Das Alkaloid war Isolupinin. Der Versuch, unter anderen Bedingungen durchgeführt, ergab stets nur Isolupinin. Lupinin konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Lupininsäure aus Lupinin. $C_9H_{16}NCO_2H$

Nach der Vorschrift von Willstätter und Fourneau[1]) wurde Lupinin mit Chromsäure oxydiert. Die Vorschrift wurde nach Steinsiek[2]) dahin abgeändert, daß das Reaktionsgemisch statt der vorgeschriebenen 2 Stunden nur eine halbe Stunde am Rückflußkühler im Kochen erhalten wurde. Ich bekam auf diese Weise aus 25 g Lupinin 21,5 g eines schwach gelbbraun gefärbten

[1]) Ber. 35, 2.

[2]) Diss. Marburg 1927.

Syrups, aus dem sich bei einigem Stehen Kristallaggregate ausschieden. Die Kristalle wurden durch Absaugen von dem Syrup getrennt, auf Ton abgepreßt und weiter durch Umlösen aus einem Aceton-Alkohol Gemisch gereinigt. Das so erhaltene, gelblich weiße Pulver versuchte ich nach der Vorschrift von Willstätter, sowie nach den Angaben von Steinsiek umzukristallisieren. Die Versuche mißlangen; es schied sich stets eine hellgelbe, ölige Flüssigkeit ab. Es gelang mir aber, die Säure durch Umkristallisieren aus Chloroform in wasserhellen, spitzen, derben Nadeln zu erhalten. Die Kristalle sind äusserst hygroskopisch. Beim Trocknen im Vakuum zerfallen sie und bilden undurchsichtige, spröde Stücke vom F. P. 172°.

Der von den Kristallen abgesaugte Syrup erstarrte beim Stehen über Calziumoxyd allmählich zu einer festen Masse, die kristallines Gefüge zeigte und sich pulvern ließ. Beim Stehen an der Luft zerfloß sie im Laufe einiger Tage wieder zu einem Syrup. Aus dem festen Produkt konnte durch Behandeln mit Aceton-Alkohol ein gelblichweißes Pulver erhalten werden, das nach dem Umlösen aus Chloroform bei 172°. schmolz. Der zurückbleibende, von Aceton-Alkohol nicht gelöste Anteil bildete eine braune, feste Masse, die in Chloroform leicht löslich war. Beim Versetzen dieser Lösung mit viel Aether schieden sich dunkelbraune, zähe Oeltropfen an den Wandungen des Gefäßes ab. Aether wurde so lange zugegeben, bis keine Abscheidung mehr eintrat. Nach dem Abdunsten des Chloroform-Aether-Gemisches hinterblieb ein kristallisierender Anteil, der umgelöst bei 172° schmolz. Der Rest der Säure wurde als salzsaures Salz gewonnen.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Aether und Petroläther. Sie lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab. Eine 2,2%ige wäßrige Lösung im 1 dcm Rohr zeigte $[\alpha]_D^{20°}$ — 7,2°.

Chlorhydrat der Lupininsäure. $C_9H_{16}NCO_2H.HCl$

Das Chlorhydrat fiel sofort fein kristallin aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Lupininsäure mit alkoholischer Salzsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion versetzte. Aus verdünnten Lösungen kristallisierte es wasserfrei in gelben Nadeln. Die in Wasser äußerst leicht löslichen Kristalle schmolzen unter Zersetzung bei 258°—259°.

Eine 2,9%ige wäßrige Lösung zeigte im 2 dcm Rohre $[\alpha]_D^{15°} = -9{,}5°$.

Goldsalz der Lupininsäure. $C_{10}H_{17}O_2N.HAuCl_4$

Das Goldsalz wurde aus sämtlichen kristallisierten Fraktionen und aus dem nicht kristallisierenden Anteil dargestellt. Das Salz kristallisierte wasserfrei, löste sich ziemlich schwer in Wasser und kristallisierte in Blättchen oder feinen Nadeln. F. P. 182°.

12,7 mg Sbst.: 4,7 mg Au.

$C_{10}H_{17}O_2N.HAuCl_4$. Ber. Au 37,69; Gef. Au 37,66.

Das Verhalten der von mir gefundenen Säure entspricht dem der B-Säure von Steinsiek. Im Gegensatz zu dessen Angaben habe ich aber keine A-Säure neben der B-Form finden können. Andere Versuche, auch solche, die genau nach der Vorschrift Willstätters durchgeführt wurden, bestätigten die Richtigkeit meines Befundes. Der Mischschmelzpunkt mit der A-Säure zeigte starke Depression. F. P. 100°—120°. Ebenso verhielten sich die Goldsalze. F. P. 120°—130°.

Ueberführung der Lupininsäure B in ihren Methylester $C_9H_{16}NCO_2.CH_3$.

6,9 g Lupininsäure löste ich in absolutem Methylalkohol, sättigte die Lösung mit Salzsäuregas und kochte mehrere Stunden unter Einleiten von Salzsäuregas am Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wurde mit Soda alkalisiert. Nach dem Ausäthern hinterblieben 5,2 g eines klaren, schwach gelb gefärbten, leichtflüssigen, schwach narkotisch riechenden Körpers von stark alkalischer Reaktion. In Wasser war er fast unlöslich, auf Zusatz von Salzsäure erfolgte klare Lösung. Nach dem Ausäthern der Carbonatalkalischen Lösung wurde mit Natronlauge stark alkalisiert und wieder ausgeäthert. Ich erhielt noch 0,8 g desselben Körpers.

Goldsalz des Esters. $C_9H_{16}NCO_2.CH_3.HAuCl_4$

Auf Zusatz von Goldchloridlösung zu der salzsauren Lösung des Körpers schied sich ein Goldsalz in öligen Tropfen ab, die bald fest wurden. Das Goldsalz war in Wasser schwer löslich und floß beim Erwärmen mit Wasser zu Tropfen zusammen. Durch Umkristallisieren erhielt ich es in Blättchen vom F. P. 97°. Die Goldbestimmungen ergaben trotz wiederholten Umlösens des Goldsalzes 36,5% und 36,6% Gold, Werte, die zwischen dem

theoretischen Werte des Goldsalzes der Lupininsäure und dem des Esters liegen.

Errechnet für $C_9H_{16}NCO_2.CH_3.HAuCl_4$: 35,89 %.

Platindoppelsalz. $(C_{11}H_{20}O_2N)_2.PtCl_6$

Das Salz erhielt ich aus einer methylalkoholischen Lösung des Esters in hellbraunen, kleinen, spitzen Nadeln. F. P. unter Aufschäumen und Zersetzen 215°.

13,579 mg Sbst.: 3,305 mg Pt.

$(C_{11}H_{20}O_2N)_2.PtCl_6$ Ber. Pt 24,33; Gef. Pt 24,33.

Optisches Verhalten des Esters.

Der Ester zeigte eine gegenüber der freien Säure stark erhöhte Linksdrehung. Eine 6,2%ige Lösung des Esters in absolutem Alkohol zeigte im 1 dcm Rohre $[\alpha]_D^{22°} = -21{,}26°$.

Reduktion des Esters nach Bouveault und Blanc.

4,8 g des Esters löste ich in der vierfachen Menge Alkohol, der vorher über Natrium destilliert war, und tröpfelte diese Lösung allmählich auf 6 Atome Natrium in großen Stücken. Nach 3stündigem Verkochen im Calziumchloridbade wurde das überschüssige Natrium durch Alkohol gelöst, der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Nachdem der Alkohol abdestilliert worden war, versetzte ich mit überschüssiger Natronlauge und zog die Base mit Aether aus. Ich erhielt so 1,8 g eines klaren, schwach gelb gefärbten, schwach narkotisch riechenden, zähen Oeles. Als nach mehrtägigem Stehen keine Kristallisation einsetzte, wurde eine Probe mit Lupinin angeimpft. Es erfolgte keine Kristallisation. In einer mit Isolupinin angeimpften Probe setzte sofort Kristallisation ein in nadelförmigen, kleinen Kristallen. Nach einigen Tagen hatte sich ein Kristallkuchen gebildet, der von einer geringen Menge eines klaren, schwach gelben Oeles durchsetzt war. Als die Kristalle sich nicht mehr vermehrten, saugte ich vom Syrup ab und trocknete die Kristalle auf Ton. Aus Petroläther umkristallisiert schmolzen sie bei 76°. Der Mischschmelzpunkt mit Lupinin lag bei 30°. Die wäßrige Lösung des Körpers zeigte Rechtsdrehung. Es war mithin der aus dem Ester durch Reduktion entstandene Alkohol identisch mit dem Isolupinin. Durch fraktionierte Ausfällung mit Goldchloridlösung isolierte ich aus dem von den

Kristallen abgesaugten Syrup auch Isolupinin. Nebenprodukte fand ich nicht.

Lupininsäure aus Isolupinin.

Isolupinin wurde nach der Vorschrift von Willstätter und Fourneau mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Die Vorschrift wurde aber dahin abgeändert, daß statt zwei Stunden nur eine halbe Stunde am Rückfluß gekocht wurde. Nach dem Aequilibrieren und vorsichtigem Eindunsten resultierte eine grauweiße, trockene, kristallinische Masse, die nicht hygroskopisch war und keine Beimengung syrupöser Bestandteile enthielt. Die Reinigung der Säure gelang durch Lösen in möglichst wenig Alkohol und Ausfällen mit Aether. Ich erhielt sie so als fein kristallines Pulver. Aus Alkohol erhielt ich die Säure bei langsamem Eindunsten vollkommen rein in feinen, spitzen Nadeln. Sie kristallisierte mit 3 Molekülen Kristallwasser, das sie beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd in 3 bis 4 Tagen verlor.

0,3683 g Säure erleiden einen Gewichtsverlust von 0,0845 g = 22,95%.

0,2957 g Säure verlieren 0,0678 g Wasser = 22,93%.

Die Berechnung für $C_{10}H_{17}NO_2 \cdot 3H_2O$ ergibt 22,79% H_2O.

Die Säure war leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform. Sie war nicht hygroskopisch. Die entwässerte Säure schmolz bei 255°, der Mischschmelzpunkt mit der Säure A von Steinsiek lag bei 255°. Die Säure drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Eine 1,59%ige wäßrige Lösung im 1 dcm Rohre zeigte $[\alpha]_D^{15°} = + 25,22°$. Leider konnte die Säure nicht mit einem Präparate der Säure verglichen werden, die Willstätter und Fourneau bei der Oxydation erhalten hatten. Zweifellos sind aber diese beiden Säuren miteinander identisch, wie aus ihren übereinstimmenden Eigenschaften hervorgeht.

Chlorhydrat der Säure. $C_{10}H_{17}NO_2$.

Das Chlorhydrat kristallisierte in rein weißen, derben Nadeln. Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und dann mit alkoholischer Salzsäure schwach kongosauer gemacht. Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, schmolz das Salz ohne Zersetzung bei 273°. Eine

1,86%ige wäßrige Lösung im 1 dcm Rohre der Polarisation unterworfen zeigte $[\alpha]_D^{15^0} = + 36{,}2^0$.

Golddoppelsalz. $C_{10}H_{17}NO_2.HAuCl_4$

Aus schwach salzsaurer Lösung der Säure fiel auf Zusatz von Goldchloridlösung zunächst nichts aus. Erst bei langsamem Eindunsten kristallisierte das Goldsalz in derben, kristallwasserfreien, rhomboedrischen Kristallen. F. P. 187°—188°. Mit dem Goldsalz der Lupininsäure B gab es eine starke Depression. F. P. 130°—147°.

13,419 mg Sbst.: 5,057 mg Au.

$C_{10}H_{17}O_2N.HAuCl_4$. Ber. Au 37,69; Gef. Au 37,68.

Pikrat.

Aus alkoholischer Lösung der Säure mit alkoholischer Pikrinsäurelösung gefällt bildete es goldgelbe Blättchen vom F. P. 205°.

Vergleichende Uebersicht der Lupininsäuren.

	Willstätter	Steinsiek A	Lup. Säure B	Lupininsäure aus Isolupinin
F. P der freien Säure	255°	255°	172°	255°
F. P. des HCl-Salzes	275°	—	258—259°	273°
Pikrat	—	205—206°	162—163°	205°
Gef. Wert d. Polar. d. Säure	—	+25,75°	—7,2°	+25,22°
„ „ „ d. HCl-Salz.	—	+37,65°	—9,53°	+36,2°
Kristallwassergehalt	3 H_2O	—	—	3 H_2O

Die Angabe von Steinsiek über den Wert der Polarisation des salzsauren Salzes seiner A-Säure habe ich nachgeprüft an einem von ihm dargestellten Salze und fand $[\alpha]_D^{15^0} + 37{,}65^0$ statt $[\alpha]_D + 64{,}25^0$. Wie aus der Uebersicht deutlich hervorgeht, sind die von Willstätter dargestellte, die A-Säure und die aus Isolupinin erhaltene identisch miteinander.

Darstellung des Methylesters der Lupininsäure aus Isolupinin $C_9H_{16}NCO_2.CH_3$.

Eine Lösung von 8,0 g Isolupininsäure in absolutem Methylalkohol wurde mit Salzsäuregas gesättigt und dann unter weiterem Einleiten von Salzsäure 8 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Natriumcarbonat alkalisiert und ausgeäthert. Man erhielt 7,8 g eines schwach hellbraun gefärbten Oeles von stark

alkalischer Reaktion. Im Vakuum ging der Körper unter 16—17 mm Druck – Badtemperatur 145—175° — bei 125°—126° über als eine rein weiße, ölige, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit. Im Wasser war der Ester sehr schwer löslich.

Platinsalz des Esters. ($C_{20}H_{40}O_4N_2$). $PtCl_6$.

Das Platinsalz wurde aus schwach salzsaurer Lösung des Körpers beim Eindunsten derselben in gut ausgebildeten, braunroten Kristallen erhalten. In Alkohol praktisch unlöslich, schmolz es unter Aufschäumen bei 211°—212°.

10,589 mg Sbst.: 2,583 mg Pt.

($C_{20}H_{40}O_4N_2$).$PtCl_6$. Ber. Pt 24,23. Gef. Pt 24,39.

Optisches Verhalten des Esters.

Der Ester zeigte stärkere Rechtsdrehung als die freie Säure. In absolut alkoholischer Lösung wurde für eine 2,68%ige Lösung im 1 dcm Rohre gefunden $[\alpha]_D^{18°} + 36{,}13°$.

Reduktion des Esters nach Bouveault und Blanc.

5 g des Esters reduzierte ich nach derselben Vorschrift wie für den Ester der Lupininsäure B angegeben zum Alkohol. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach Beendigung des Versuches 3,4 g eines goldgelben, schwach narkotisch riechenden Oeles erhalten, das nicht freiwillig kristallisierte. Eine Probe des Körpers mit Lupinin angeimpft kristallisierte nicht, dagegen begann bei einer anderen Probe, die mit Isolupinin angeimpft worden war, sofort die Abscheidung von feinen Nadeln. Dieser Körper konnte an seinen Konstanten als Isolupinin erkannt werden, ebenso bestand die geringe Menge Oel, die nicht freiwillig kristallisierte, aus Isolupinin, das durch Verunreinigungen in Lösung gehalten wurde.

Darstellung von Lupinan mit Nickel als Katalysator.

Die Darstellung von Lupinan hatte Höllwig in Anlehnung an Paal-Skita durch Hydrierung des Anhydrolupinins mit Palladiumkohle als Katalysator nach C. Mannich durchgeführt. Ich stellte Versuche an, die Hydrierung nach Sabatier mit Nickel als Katalysator bei höheren Temperaturen vorzunehmen. Die Versuche führten zu einem brauchbaren Ergebnis, nur scheint Nickel als Katalysator gegen Vergiftung durch Zersetzungsprodukte

äußerst empfindlich zu sein; ebenso vernichten Spuren von Halogen jede Wirksamkeit des Katalysators.

Zu seiner Darstellung wurde absolut reines Nickel in chlorfreier Salpetersäure gelöst. Mit der Lösung des Nitrates wurde grob gepulverter Bimstein getränkt und dann getrocknet. Ein Verbrennungsrohr von etwa 1 m Länge und 17 mm lichter Weite wurde zu $^3/_4$ mit diesem Material beschickt und das Nickelnitrat durch Erhitzen im Verbrennungsofen auf Rotglut in Nickeloxyd verwandelt. Das Oxyd wurde bei etwa 300° durch sorgfältig gereinigten Wasserstoff zu metallischen Nickel reduziert. Das zu hydrierende Anhydrolupinin wurde vor dem Versuch frisch im Vakuum rektifiziert, da andernfalls durch Abscheidung von teerigen Polymerisationsprodukten der Katalysator sehr bald verschmiert und unwirksam wurde. Das Alkaloid tropfte langsam in den von Katalysator freien Verdampfungsraum, den ich auf 200°—220° erhitzte. Das Anhydrolupinin verdampfte sofort und wurde mit Wasserstoff innig vermengt über den Nickel-Bimstein geleitet, der auf 180°—200° erhitzt war. Man hatte für einen kräftigen Wasserstoffstrom zu sorgen, damit dieser immer im Ueberschuß vorhanden war. Andernfalls erfolgte die Hydrierung nicht quantitativ. Das gebildete Lupinan floß als etwas blau fluoreszierende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit ab. Es roch stets etwas pyridinartig. Auf die Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte ist es wohl auch zurückzuführen, daß sich eine salzsaure Lösung des Alkaloides bald rot färbte. Im Vakuum rektifiziert, bildete das so dargestellte Lupinan ein vollkommen farbloses Oel, wenig fluoreszierend, das haltbarer zu sein scheint als das über Palladium-Kohle dargestellte Präparat. Das Goldsalz schmolz bei 148°—149°; Goldbestimmungen ergaben 39,89 % und 39,90 % Gold gegen 39,98 % der Theorie. Eine 2 %ige alkoholische Lösung des Lupinans war optisch inaktiv.

Oxydation von Lupinan mit Merkuriacetat.

6 g Lupinan löste ich nach der Vorschrift von J. Gadamer [1]) in verdünnter Essigsäure und gab diese Lösung in eine ganz schwach essigsaure Lösung von 70 g Merkuriacetat in 600 ccm Wasser. Die Oxydation setzte erst bei starkem Erwärmen auf

[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Gesellsch. 29, 156 (1919).

dem Wasserbade ein. Es wurden 40,5 g Merkuroacetat abgespalten, 4 aboxydierten Aequivalenten entsprechend. Es errechnen sich dafür 40,32 g Merkuroacetat. Die Hauptmenge des überschüssigen Merkuriacetates schüttelte ich mit Quecksilber aus, und fällte nach dem Ansäuern mit Salzsäure gelöstes Quecksilber mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs versetzte ich die goldgelbe Lösung mit Natronlauge im starken Ueberschuß und nahm die ausgefällte Base mit Aether auf. Ich erhielt so 5,1 g eines widerlich riechenden, gelben Oeles, das leicht verharzte und sich dabei dunkelbraun färbte. Unter einem Drucke von 17—18 mm ging es in einer Wasserstoffatmosphäre als ziemlich zähes, schwach grüngefärbtes Oel bei 120°—124° (Thermometer im Dampfraum) über. Nach den folgenden Analysenergebnissen ist die Verbindung aus dem Lupinan durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen und Eintritt eines Sauerstoffatomes entstanden.

Chloroaurat. $C_{10}H_{17}NO.HAuCl_4$

Das Goldsalz der Base erhielt ich als goldgelbes Pulver. Da bei Umlösungsversuchen des Goldsalzes starke Reduktion zu metallischem Golde eintrat, fällte ich fraktioniert mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure und erhielt Salze vom F. P. 84°, 85° und 87°.

Goldbestimmung.

1) Goldsalz F. P. 85°: 20,997 mg liefern 8,138 mg Au = 38,75%.

2) Goldsalz F. P. 87°: 11,707 mg liefern 4,545 mg Au = 38,82%.

Errechnet für $C_{10}H_{17}NO.HAuCl_4$: 38,81% Au.

Chloroplatinat $(C_{10}H_{18}NO)_2PtCl_6$

Zur Darstellung des Salzes wurde die Base fraktioniert mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure gefällt. Das Salz fiel als kristallines Pulver aus und bildete nach dem Umlösen aus Wasser oder Alkohol derbe Kristallkrusten, die gepulvert bei 212° – 213° schmolzen.

10,577 mg Platinsalz: 2,778 mg Pt = 26,26%

Errechnet für $(C_{10}H_{18}NO)_2.PtCl_6$: 26,24% Pt.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung des Platinsalzes.

4,788 mg Sbst.: 1,263 mg Pt. 5,695 mg CO_2,
1,85 mg H_2O.

$(C_{10}H_{18}NO)_2.PtCl_6$. Ber. Pt 26,24 % 32,35 % C
4,58 % H
Gef. 26,38 % Pt; 32,44 % C; 4,32 % H.

Titration der Base mit n/10-Salzsäure.

Das Oxydationsprodukt wurde frisch rektifiziert in Alkohol gelöst.

1) Methylrot als Indikator: 0,3234 g Base neutralisieren 18,4 ccm n/10-HCl (Molgewicht 175).

2) Methylorange als Indikator: 0,3246 g Base neutralisieren 19,2 ccm n/10-HCl (Molgewicht 169). Errechnet für $C_{10}H_{17}NO$: Molgewicht 167.

Versuche zur Feststellung der Bindungsart des Sauerstoffs.

Zur Feststellung aktiver Wasserstoffatome bediente ich mich der Methode zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen nach Zerewitinoff. Ich löste die frisch rektifizierte Base in Amyläther, der über Natrium destilliert worden war, und brachte sie mit Grignardschem Reagens in Reaktion. Dabei wurde Methan in reichlicher Menge abgespalten.

0,15 g Base lieferten 24 ccm Methan bei 16° und 736 mm Druck. Aus dem auf 0° und 760 mm Druck reduzierten Gasvolumen von 21,95 ccm errechnen sich 11,44 % Hydroxylgruppen; berechnet für 1 Hydroxylgruppe 10,06 %. Eine phenolische Hydroxylgruppe kommt nicht in Frage, da die Base in Natronlauge unlöslich ist.

Zur Kennzeichnung des Hydroxyls versuchte ich, die Base nach Schotten-Baumann zu benzoylieren. Der Versuch mißlang. Um die Gegenwart konzentrierten Alkalis auszuschließen, benzoylierte ich in Pyridinlösung, aber auch ohne Erfolg. Ebenso negativ verlief eine Benzoylierung nach Danckwortt[1]). Ich erhielt stets verharzte, rotbraune Körper, aus denen sich kein kristallisiertes Produkt isolieren ließ. Acetylierungen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat, sowie nach der Methode von Skraup, führten zu verharzten Körpern.

Durch Einwirkung molekularer Mengen von Phenylisocyanat auf die Base in ätherischer Lösung bei Gegenwart einer Spur Natrium gelang es, ein gut kristallisiertes Phenylurethan

[1]) Archiv 250, 624 (1912).

zu erhalten. Die Reaktion trat bereits in der Kälte ein; ein Versuch, bei dem man das Reaktionsgemisch 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzte, führte zu demselben Ergebnis. Ich erhielt einen zähen, goldgelben Körper, der beim Zerdrücken nach einigem Stehen fest wurde und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol weiße, feine Nadeln bildete. Die Substanz schmolz unter Gelbfärbung und Aufschäumen bei 173°.

9,178 mg Sbst.: (17°, 742 mm) 0,814 ccm N.

4,908 mg Sbst.: 0,015 mg Rest, 12,7 mg CO_2, 2,88 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}NO.CONHC_6H_5$. Ber. C 71,33; H 7,69; N 9,79.

Gef. C 70,80; H 6,57; N 9,98.

Nach dem Ergebnis der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung kann man wegen des zu niedrig gefundenen Kohlenstoffs annehmen, daß trotz wiederholten Umkristallisierens aus organischen Lösungsmitteln der Körper möglicherweise nicht vollkommen frei war von anorganischen Verunreinigungen, die sich nicht entfernen ließen.

Molekulargewichtsbestimmung des Phenylurethans nach Rast. Bestimmung in Kampfer, Schmelzpunkt 176° 0,735 mg Phenylurethan in 17,2 mg Kampfer ergaben eine Depression von 5,8°. Gefundenes Molekulargewicht 294, für das Phenylurethan berechnet 287.

Hofmannscher Abbau des Lupinans.

Lupinanjodmethylat. $C_{10}H_{19}N.CH_3J$

25 g frisch im Vakuum rektifiziertes Lupinan wurden in 50 g Aceton gelöst und mit 27 g Jodmethyl versetzt. Das Gemisch erwärmte sich bei der Einwirkung des Jodmethyls und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem weißen, festen Kristallbrei, der aus kleinen, glänzenden Nadeln bestand. Wurde das gebildete Jodmethylat sofort durch scharfes Absaugen von den Mutterlaugen getrennt, so erhielt man es rein weiß und in theoretischer Ausbeute. Ließ man es aber längere Zeit mit den Mutterlaugen stehen oder arbeitete man in verdünnteren Lösungen, so erhielt man nur etwa 50—60% kristallisiertes Jodmethylat, den Rest als einen schwach gelb gefärbten Syrup. Zwei verschiedene Jodmethylate konnten nicht festgestellt werden. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt lag über 275°; das Jod-

methylat war optisch inaktiv, von Merkuriacetat wurde es nicht angegriffen, auch nicht in der Wärme bei tagelangem Erhitzen.

Des-N-Methyllupinan. $C_{10}H_{18}N.CH_3$

45 g kristallisiertes Jodmethylat digerierte ich in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade längere Zeit mit einer Anschwemmung von 27 g frisch gefälltem Silbersulfat. Vom gebildeten Jodsilber wurde abgesaugt und der Silberüberschuß durch Schwefelwasserstoff beseitigt. Zur Ueberführung des Sulfats in die Ammoniumbase äquilibrierte ich mit Bariumhydroxyd, saugte vom Bariumsulfat ab und destillierte auf dem Wasserbade im Vakuum fast alles Wasser ab. Die Ammoniumbase bildete eine feste, gelatinöse Masse, die beim Erwärmen flüssig wurde. Die Spaltung durch Verkochen mit starkem Alkali am Rückflußkühler gelang nicht, dagegen erfolgte sie glatt bei der Destillation im Vakuum. (Die Temperaturangaben bei allen nachfolgenden Vakuumdestillationen beziehen sich auf Thermometer im Dampfraum). Bei 20—21 mm Druck und 95°—96° — Bad 110° — ging die Base neben wenig Wasser als leichtflüssiges Oel über. Sie wurde mit Aether extrahiert und im Vakuum rektifiziert. Sie bildete dann ein leichtflüssiges, wasserhelles, klares Oel von fischartigem, süßlichem Geruche. Mit Wasserdampf war sie etwas flüchtig. Die Ausbeute betrug 20,7 g. Das Goldsalz der Base wurde in öligen Tropfen erhalten, die wohl zäh und fest wurden, nicht aber ganz erhärteten. Bei dem Versuch der Umlösung erfolgte starke Reduktion des Goldchlorids zu metallischem Golde. Das Platinsalz blieb flüssig.

0,3242 g Sbst.: 0,9394 g CO_2, 0,3674 g H_2O.

$C_{10}H_{18}N.CH_3$ Ber. 79,04 % C; 12,57 % H.

Gef. 78,98 % C; 12,68 % H.

Dihydro-des-N-methyllupinan $C_{10}H_{20}NCH_3$

20 g Base wurden in 96 %igem Alkohol gelöst und in der Schüttelente mit Platinmohr als Katalysator hydriert. Der Katalysator wurde nach dem Verfahren von Willstätter und Waldschmidt[1]) hergestellt und nach Vorländer und Kluge[2]) aktiviert. Die für 20 g Base berechneten 2682 ccm

[1]) Ber. 54, 121 (1921).

[2]) Ber. 59, 2075 (1926).

H_2 wurden in der Zeit von 8 Stunden glatt aufgenommen. Die hydrierte Base zeigte dieselben äußeren Eigenschaften wie die nicht hydrierte. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde sie im Vakuum rektifiziert. Als wasserhelles, leicht bewegliches Oel ging sie bei 105 °— 106 ° (Bad: 120 °— 125 °) unter 24 - 25 mm Druck über. Mit Alkoholdämpfen war die Base ziemlich leicht flüchtig.

Goldsalz: $C_{10}H_{20}N.CH_3.HAuCl_4$.

Auf Zusatz von Goldchloridlösung zu einer salzsauren Lösung der Base fiel das Goldsalz sofort in öligen Tropfen aus, die bei mehrtägigem Stehen allmählich fest wurden. F. P. 105°.

12,065 mg Sbst.: 4,665 mg Au.

$C_{10}H_{20}N.CH_3.HAuCl_4$. Ber. Au 38,74. Gef. Au 36,67.

Dihydro-des-N-methyllupinanjodmethylat $C_{10}H_{20}N.CH_3.CH_3J$

18 g Base wurden in 20 g Aceton gelöst und 22 g Jodmethyl dazu gegeben. Nach kurzer Zeit erwärmte sich das Reaktionsgemisch, jedoch schieden sich nicht sofort Kristalle ab. Erst nach 48 Stunden war die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt, der von viel dunkelgelbem Syrup durchsetzt war. Das Ganze brachte ich auf die Nutsche und saugte scharf ab. Dann wurde der feste Anteil in wenig alkoholischer Ammoniaklösung gelöst und die Lösung in viel Aether gegossen. Bei Wiederholung dieses Reinigungsprozesses konnte der größte Teil des Jodmethylates als rein weißes Pulver erhalten werden.

Chloroaurat $C_{10}H_{20}N.CH_3.CH_3HAuCl_4$

Aus salzsaurer Lösung der Base fiel das Goldsalz sofort als feines Pulver aus. Es war schwer löslich in Wasser und floß beim Erwärmen zu öligen Tropfen zusammen. Aus verdünntem Alkohol erhielt ich es in glänzenden, dünnen Blättchen vom F. P. 77 °.

7,355 mg Sbst.: 2,78 mg Au.

$C_{10}H_{20}N.CH_3.CH_3.HAuCl_4$. Ber. Au 37,71. Gef. Au 37,79.

Dihydro-des-des-N-dimethyllupinan $C_{10}H_{19}N.(CH_3)_2$

Die Ueberführung des Jodmethylates in die Ammoniumbase erfolgte wie bei der ersten Phase des Abbaus beschrieben über das Sulfat, indem dieses mit Bariumhydroxyd äquilibriert wurde. Nachdem das Wasser bis auf einen kleinen Teil im

Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert worden war, erfolgte die Spaltung der Ammoniumbase im Vakuum bei höherem Erhitzen. Ich erhielt ein wasserklares, leicht bewegliches Oel von fischartigem, süßlichem Geruche. Die Base wurde mit Aether aufgenommen und im Vakuum rektifiziert. Bei 105°—107° (Bad: 120°—125°) ging sie unter 24—25 mm Druck über. Ausbeute: 16,5 g. Auf Schleimhäute gebracht, wirkte die Base stark anästhesierend.

Tetrahydro-des-des-N-dimethyllupinan $C_{10}H_{21}N(CH_3)_2$

16 g Base wurden in 96%igem Alkohol gelöst und mit Platinmohr als Katalysator hydriert. Nach dem Aktivieren des Platins durch Kochen mit Salpetersäure erfolgte die Hydrierung glatt in etwa 7 Stunden. Die hydrierte Base war mit Alkoholdämpfen leicht flüchtig. Im Vakuum rektifiziert bildete sie ein Oel von denselben äußeren Eigenschaften wie die nicht hydrierte Base. p = 24—25 mm, Bad 130°—140°, t = 115°—116°. Ausbeute: 15,5 g.

Tetrahydro-des-des-N-dimethyllupinanjodmethylat
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_2CH_3J$

15 g der hydrierten Base, 15 g Aceton und 18 g Jodmethyl wurden zusammengegeben. Nach einiger Zeit erfolgte unter Erwärmen die Einwirkung des Jodmethyls. Ein kristallisiertes Jodmethylat war nicht zu erhalten. Nach der Reinigung wurde ein Teil als Pulver erhalten, der größte Teil blieb jedoch zähflüssig, syrupös. Auch durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether war es nicht fest zu erhalten. Auch das Goldsalz des Jodmethylats wurde nicht fest.

Chloroplatinat $(C_{13}H_{31}N)_2.PtCl_6$

Mit Platinchlorid gab das Jodmethylat ein Salz, das umgelöst bei 231°—232° schmolz. Hierbei schwärzte es sich zuerst und zersetzte sich dann unter Aufschäumen.

10,204 mg Sbst.: 2,463 mg Pt.

$(C_{13}H_{31}N)_2.PtCl_6$. Ber. Pt 24,10; Gef. Pt 24,13.

Spaltung der Ammoniumbase.

Nach dem Abdunsten des Acetons wurde das Jodmethylat in Wasser gelöst und mit Silbersulfat auf dem Wasserbade digeriert. Vom Jodsilber wurde abgesaugt und überschüssiges

Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Dann wurde mit Bariumhydroxyd äquilibriert und auf dem Wasserbade das Wasser im Vakuum möglichst abdestilliert. Die Spaltung der Ammoniumbase erfolgte wieder im Vakuum und ging unter sehr starkem Aufschäumen der Substanz vor sich. Der übergehende Körper wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Ein stickstofffreies Oel blieb von der Salzsäure ungelöst. Es bildete wasserhelle Tropfen, wurde in Aether aufgenommen und im Vakuum rektifiziert. p = 12—13 mm, Dampf 57°–58°, Bad 75°—80°. Die Ausbeute an stickstofffreiem Körper war infolge seiner Flüchtigkeit gering. Er stellte eine wasserklare, leicht bewegliche, süßlich aromatisch riechende Flüssigkeit dar. Gegen alkalische Permanganatlösung war er in der Kälte ziemlich beständig. Das salzsaure Salz der übergegangenen Base wurde als das Chlorhydrat des Trimethylamins erkannt. Das schwer lösliche Goldsalz kristallisierte nach dem Umlösen in federfahnenartigen Kristallen vom Zersetzungspunkt 250°.

10,121 mg Sbst.: 4,986 mg Au.

$C_8H_9N.HAuCl_4$. Ber. Au 49,41. Gef. Au 49,27.

Oxydation des stickstofffreien Restkörpers des Hofmannschen Abbaues durch Ozon.

Der erhaltene Restkörper von der Größenordnung $C_{10}H_{20}$ mußte als ein Olefin eine Doppelbindung enthalten. 5 g des Körpers löste ich in 50 ccm absolutem Eisessig und leitete durch diese Lösung einen langsamen Strom von Ozon während einer Dauer von 12 Stunden. Die wasserklare Lösung veränderte dabei ihr Aussehen nicht. Nach Beendigung der Einwirkung wurde der Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Es hinterblieb eine ganz schwach gelb gefärbte, ölartige Flüssigkeit von der Konsistenz des Glyzerins, die als das Ozonid des Olefins angesehen werden konnte. Durch Verkochen am Rückflußkühler nach Zusatz von Wasser wurde das Ozonid gespalten. Dabei blieben auf der Oberfläche des Wassers ölartige Tropfen ungelöst. Nach der Verkochung wurde ausgeäthert, der Aether zur Bindung von evtl. leicht flüchtigen Aldehyden und Ketonen wiederholt mit Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt und diese vorsichtig eingedunstet. Die dabei zurückbleibenden Kristalle löste ich in Wasser, versetzte die Lösung mit überschüssigem

Natriumcarbonat und destillierte. Das Destillat wurde in einer alkalischen Lösung von Hydroxylamin aufgefangen. Nach dem Ausäthern dieser Lösung wurde der Aether zur Bindung von freiem Hydroxylamin mit verdünnter Salzsäure mehrfach durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb kein Rückstand. Aldehyde oder Ketone konnten also auf diese Art nicht nachgewiesen werden.

Der Aether, der mit Natriumbisulfit durchgeschüttelt war, wurde verdampft. Es hinterblieben 1,78 g einer leicht beweglichen, dunkelbraunen Flüssigkeit, die fettsäureartig roch und stark sauer reagierte. Eine Probe dieser Flüssigkeit wurde im Vakuum über Calziumoxyd 24 Stunden stehen gelassen, um etwa noch beigemengte Essigsäure zu entfernen. Beim Trocknen im Vakuum verflüchtigte sich nur eine äußerst geringe Menge des Körpers. Sodann wurde titriert. Der Körper erwies sich als wasserunlöslich, in Alkohol löste er sich bis auf einen geringen Rest.

0,0654 g verbrauchten zur Neutralisation 3,72 ccm n/10-KOH. Errechnetes Molgewicht 175.

Zur Reinigung der aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegenden Säure von indifferenten Körpern behandelte ich das Produkt mit Soda, wobei ein Teil nicht aufgenommen wurde, und zog mit Aether aus: Aetherische Lösung A. Die alkalischen Mutterlaugen wurden mit Schwefelsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein sauer reagierenden Körper über, der in Wasser unlösliche Tropfen bildete und unangenehm schweißartig roch. Nach dem Ausäthern des Destillates hinterblieb nach Verjagung des Aethers eine völlig farblose, ölige Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 0,86 g. In Alkohol gelöst und mit Phenolphthalein als Indikator titriert verbrauchten 0,42 g des Körpers 26,72 ccm n/10-$Ca(OH)_2$, entsprechend einem Molekulargewicht von 157. Dieser Befund wurde durch andere Versuche bestätigt; die gefundene Säure ist nach ihrer Molekulargröße eine Nonylsäure von dem Molekulargewicht 158.

Bestätigt wurde das Vorliegen einer hochmolekularen Fettsäure durch das allgemeine Verhalten der Säure, durch ihren

Siedepunkt, durch das Bariumsalz und durch Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen der freien Säure.

Feststellung des Siedepunktes.

Ein kleiner Destillierkolben mit kurzem Ansatzrohre wurde zur Hälfte mit der Säure gefüllt und bei aufwärts gerichtetem Ablaufrohre im Metallbade vorsichtig erhitzt. Bei einer Bad-Temperatur von etwa 255° siedete die Säure konstant bei 233° – 235° (Thermometer im Dampfraum). Dann wurde bei abwärts geneigtem Ablauf destilliert und die Säure als ganz schwach hellgrün gefärbtes, schweißartig riechendes Oel erhalten.

1) 4,175 mg Sbst.: 10,490 mg CO_2, 4,245 mg H_2O.
2) 4,812 mg Sbst.: 12,081 mg CO_2, 4,90 mg H_2O.

$C_9H_{18}O_2$. Ber. C = 68,36; H = 11,39.
Gef. C = 68,52; H = 11,38.
C = 68,47; H = 11,4

Darstellung des Bariumsalzes.

Zuerst wurde versucht, das Calziumsalz darzustellen. Zu dem Zwecke wurde die Säure mit Calziumhydroxyd fast neutralisiert und die schwach saure Lösung vorsichtig eingeengt. Dabei schieden sich auf der Oberfläche der Lösung durchsichtige Häutchen ab, die immer entfernt wurden, jedoch neu solange auftraten, als noch Calziumsalz in der Lösung vorhanden war. Es war mir nicht möglich, das Salz auf irgend eine Art kristallin zu erhalten. In Wasser war es schwer löslich, in Alkohol leicht. Aus absolutem Alkohol schieden sich beim Eindunsten wasserhelle Tropfen ab, die zu einer amorphen, festen Masse erstarrten.

Das Bariumsalz der Säure zeigte ähnliche Eigenschaften. Es war in Wasser sehr schwer löslich, beim Einengen der mit Bariumhydroxyd annähernd neutralisierten Lösung der Säure setzte auch die beim Calziumsalz beobachtete Häutchenbildung ein. Aus absolutem Alkohol wurde das Bariumsalz als durchsichtiger, spröder, hornartiger Ueberzug auf dem Boden der Kristallierschale erhalten. Abgestoßen bildete er weiße, durchsichtige Lamellen. Die quantitativen Bariumbestimmungen wurden über das Sulfat durchgeführt.

1) 63,2 mg Sbst.: 32,016 mg $BaSO_4$ = 29,81% Ba.
2) 59,6 mg Sbst.: 30,5 mg $BaSO_4$ = 30,11% Ba.

Errechnet für das Bariumsalz einer Nonylsäure 30,37%.

Beim Verdampfen der Aetherlösung A hinterblieben 0,8 g eines rein weißen, zähen, aromatisch riechenden Körpers, der Fuchsin-schweflige Säure nicht veränderte und auf ammoniakalische Silbernitratlösung nicht reduzierend einwirkte. Er gab nicht die Jodoformreaktion, ebenso blieb die Legalsche Probe negativ.

Der Körper wurde, da trotzdem der Verdacht auf ein Keton oder Aldehyd vorlag, in alkoholischer Lösung oximiert. Durch Ausäthern des Reaktionsgemisches wurde ein goldgelber, öliger Körper erhalten. Eine Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab 3,34% N, während sich für das Oxim eines Ketons von der Formel $C_9H_{18}O$ 8,9% N berechnen. Es lag die Vermutung nahe, daß das Gemisch eines Ketones bezw. eines Aldehydes mit einem indifferenten Kohlenwasserstoff vorlag.

Mit einer anderen Probe des Körpers wurde die Kondensation mit Amidoguanidin versucht. Nach Bayer[1]) fügte ich zu einer Auflösung von salzsaurem Amidoguanidin in wenig Wasser und einer Spur Salzsäure den Körper und die zur Lösung notwendige Menge Alkohol hinzu. Nach ¼stündigem Sieden hatten sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit wenig Oeltröpfchen abgeschieden. Die Lösung wurde ausgeäthert und der Aether verdunstet. Es hinterblieb die Hauptmenge der angewandten Substanz als zähflüssiger, schwach aromatisch riechender Körper. Darauf wurde die Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, um ein gebildetes Kondensationsprodukt auszuäthern. Dabei blieb nur ein sehr geringer, öliger Rückstand übrig, der Goldchlorid stark reduzierte. Eine Kondensation war demnach kaum eingetreten.

Wegen der geringen Ausbeuten bei der Ozonisierung des Olefins nach der eben beschriebenen Versuchsanordnung lag der Verdacht nahe, daß beim Durchleiten des Ozons durch das Reaktionsgemisch oder beim Eindunsten des Eisessigs nach der Ozonisierung leicht flüchtige Reaktionsprodukte verloren gegangen waren. Die Versuchsanordnung wurde daher dahin abgeändert, daß bei der Ozonisierung noch ein eisgekühltes Gefäß hinter die Apparatur geschaltet wurde. Die Ausbeute an Nonylsäure

[1]) B. 27, 1919 (1894).

wurde zwar dadurch besser, andere Reaktionsprodukte wurden aber nicht zurückgehalten. Nach Beendigung des Versuches wurde der Eisessig nicht erst verdunstet, sondern das Gemisch nach Zusatz von Wasser am Rückfluß direkt verkocht. Um dabei flüchtige Aldehyde oder Ketone zu erfassen, wurde alkalische Hydroxylaminlösung vorgelegt, allerdings ohne Erfolg.

Nach der Verkochung wurde direkt ausgeäthert und der Aether zur Bindung der Säuren wiederholt mit Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt. Darauf wurde er mit schwach alkalischer Hydroxylaminlösung durchgeschüttelt, um etwa vorhandene Aldehyde oder Ketone zu fixieren. Nach dem Trocknen wurde der Aether abdestilliert; es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die nicht kristallisierte. Um ein gebildetes Oxim von beigemengtem, freiem Hydroxylamin zu trennen, wurde nach Klages [1]) der Körper mit konzentrierter Natronlauge versetzt, worauf sich ein Natriumsalz als weiße, schmierige Flocken abschied. Die Masse wurde abgesaugt, in Wasser gelöst, alkalisch ausgeäthert und schließlich angesäuert. Darauf wurde das Oxim ausgeäthert. Es hinterblieben 1,3 g eines fettsäureartig riechenden, etwas gelb gefärbten Oeles, das, in Wasser unlöslich, sich leicht in organischen Lösungsmitteln löste. Da der Körper sauer reagierte, vermutete ich, daß Nonylsäure vorlag. Titrationen bestätigten meine Annahme. Die Säure war demnach beim Durchschütteln des Aethers mit Sodalösung als äußerst schwache Säure nicht als Natriumsalz gebunden worden. Die Wasserdampfdestillation der angesäuerten Sodaausschüttelung bestätigte den obigen Befund. Neben Essigsäure fand ich nur Spuren der Fettsäure. Andere Säuren konnten nicht nachgewiesen werden.

Versuch der Spaltung der Nonylsäure.

1) Darstellung des Brucin-Salzes.

0,257 g Säure wurden in alkoholischer Lösung mit 0,758 g Brucin neutralisiert und die Lösung sich selbst überlassen. Auch bei langsamstem Eindunsten erfolgte die Abscheidung von etwa 1 g zähen Tropfen die nicht fest wurden oder kristallisierten.

[1]) Ber. 36, 3589 (1903).

2) Darstelluug des Cinchonin-Salzes.

0,3 g Säure neutralisierte ich in alkoholischer Lösung mit 0,75 g Cinchonin und dunstete die Lösung langsam im Becherglase ein. Nach einigen Tagen hatten sich än den Wandungen des Gefäßes warzenförmige Kristalle gebildet, während den Boden des Gefäßes ein hellgelber Syrup bedeckte, der von ebensolchen Warzen durchsetzt war. Durch vorsichtiges Auswaschen mit absolutem Alkohol wurden die Kristalle von dem Syrup getrennt und dessen Lösung wieder eingedunstet. Wieder schieden sich einige Kristalle ab. Darauf wurde der Syrup mit wenig Alkohol und viel Aether in Mischung durchgearbeitet. Sofort fiel ein weißes, kristallines Pulver aus, dessen Menge mit den zuerst erhaltenen Kristallen 0,62 g betrug. Nach Verdunsten des Aether-Alkoholgemisches blieben 0,4 g fettsäureartig riechender Syrup zurück. Die Kristalle erwiesen sich als Cinchonin, der Syrup bestand zum größten Teil aus freier Fettsäure. Da das Verhalten des Salzes auf hydrolitische Spaltung zurückzuführen war, wurde bei einem anderen Versuch in absolut alkoholischer Lösung gearbeitet und versucht, mit Aceton oder Aether eine partielle Fällung zu erzielen. Der Versuch mißlang; beim Eindunsten der absolut alkoholischen Lösung kristallisierte wieder reines Cinchonin aus.

3) Strychnin-Salz.

Das Strychninsalz verhielt sich genau so wie das Cinchoninsalz. Das Endprodukt war wieder ein Syrup, der durchsetzt war mit den feinen Nadeln des Strychnins.

Synthese der α-Aethyl-γ-isopropyl-buttersäure.

a) Einführung der Isoamylgruppe in den Malonsäureester.

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben löste ich 5,75 g Natrium in 63 g absolutem Alkohol auf und versetzte die erkaltete Lösung allmählich mit 40 g Malonsäureester. Die anfangs abgeschiedenen Kristalle des Natriumäthylates gingen dabei in einen voluminösen Brei von Natriummalonsäureester über. Nachdem ich 50 g Isoamylbromid unter Umschütteln in kleinen Anteilen zugesetzt hatte, erwärmte ich auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Dann destillierte ich den Alkohol ab, versetzte den Rückstand mit

Wasser und nahm das Reaktionsprodukt mit Aether auf. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieben 47 g Isoamylmalonsäureester, der rektifiziert bei 240° als wasserhelle, schwach ölige Flüssigkeit erhalten wurde [1]).

b) Einführung der Aethylgruppe in den Isoamylnatriummalonsäureester.

Wie unter a) beschrieben, löste ich 4,5 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und versetzte die erkaltete Lösung allmählich mit 45 g Isoamylmalonsäureester. Dann gab ich 30,5 g Jodäthyl unter Umschütteln in kleinen Anteilen dazu und erwärmte, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols versetzte ich den Rückstand mit Wasser und nahm das Reaktionsprodukt mit Aether auf. Ich erhielt nach dem Rektifizieren bei 253°—256° 42 g des Isoamylmalonsäureesters als wasserhelle, etwas ölige Flüssigkeit.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

0,1937 g Sbst.: 0,4633 g CO_2, 0,1757 g H_2O.

$C_{14}H_{26}O_4$. Ber. 65,11% C; 10,08% H.

Gef. 65,23% C; 10,15% H.

c) Verseifung des Isoamyläthylmalonsäureesters.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben löste ich 50 g Kaliumhydroxyd und fügte zu der erkalteten Lösung durch das Kühlrohr allmählich den Ester hinzu. Der Ester schwamm als ölige Schicht auf der Kalilauge, ging aber nach und nach bei 2 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter wiederholtem Umschwenken in eine feste, gelatinöse Masse über. Nachdem ich weitere 2 Stunden erhitzt hatte, löste ich das Reaktionsprodukt in Wasser und zog nach dem Ansäuern mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion die Isoamyläthylmalonsäure mit Aether aus. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein schwach gelb gefärbter Syrup, der auf dem Wasserbade in offener Schale so lange erhitzt wurde, bis er fest zu werden begann. Zur weiteren Reinigung löste man die Säure in Soda, schüttelte mit Aether durch und erhielt aus der wieder angesäuerten Lösung die Isoamyläthylmalonsäure in einer

[1]) Paal und Hoffmann, B. 23, 1496 (1890).

Ausbeute von 28 g. Die Säure bildete dann ein weißes Pulver, das aus Benzol umgelöst den konstanten Schmelzpunkt von 118° zeigte.

0,2949 g Sbst.: 0,6421 g CO_2, 0,2336 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_4$. Ber. C = 59,41%; H = 8,91%.
Gef. C = 59,38%; H = 8,86%

d) Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Isoamyläthylmalonsäure.

25 g Säure wurden in einem Fraktionierkolben mit schräg nach oben gestelltem, langen Kondensationsrohre im Metallbad solange auf etwa 180° erhitzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte. Der Rückstand wurde aus demselben Kolben destilliert und ging als schweißartig riechende, ölige Flüssigkeit über. Bei der zweiten Rektifikation siedete die Säure konstant bei 237° - 238° und war vollkommen farblos.

0,3877 g Säure in Alkohol gelöst neutralisierten 24,60 ccm n/10-KOH. Aus dem Verbrauch an Kalilauge errechnet sich das Molekulargewicht 157,6 (Molekulargewicht der Nonylsäure 158).

0,2282 g Sbst.: 0,5726 g CO_2, 0,2304 g H_2O.
$C_9H_{18}O_2$. Ber. C = 68,36%; H = 11,39%.
Gef. C = 68,43%; H = 11,39%.

Darstellung des Säureamides der α-Aethyl-γ-isopropylbuttersäure.

Die Darstellung des Säureamides wurde über das Säurechlorid durchgeführt. 3 g Säure wurden mit der 10fachen Menge rektifiziertem Thionylchlorid etwa 1 Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach beendeter Einwirkung wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das Säurechlorid durch Destillation gereinigt. Es ging bei 189°—192° als schwach gelbe Flüssigkeit über.

Nach den Angaben von Aschan[1]) wurde das Chlorid sofort in das Amid verwandelt. Aus einem Tropftrichter ließ man es vorsichtig unter starkem Umrühren in eine etwa 25%ige Ammoniaklösung tropfen, die mit Eis und Kochsalz gekühlt war. Das Amid fiel als weiße, feste Masse aus und wurde noch einige

[1]) Ber. 31 2344 (1898).

Stunden in der Kältemischung der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt. Dann wurde es abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus verdünntem Alkohol, oder besser aus hochsiedendem Petroläther wurde es umgelöst und bildete dann rein weiße, feine, verzweigte Nadeln vom F. P. 104° — 105°.

4,068 mg Sbst.: 0,3263 ccm N (20°, 742 mm).

0,1442 g Sbst.: 0,3638 g CO_2, 0,1504 g H_2O.

$C_8H_{17}.CONH_2$. Ber. N = 8,92%, C = 68,79%; H = 12,2%.

Gef. N = 8,94%; C. = 68,81%; H = 12,37%.

Darstellung des Säureamides der Abbau-Nonylsäure.

Das Säureamid wurde, wie oben beschrieben, über das Säurechlorid dargestellt und bildete nach dem Umlösen aus Petroläther feine, rein weiße Nadeln oder Schuppen, die bei 73° schmolzen.

3,320 mg Sbst.: 0,264 ccm N (21°, 757 mm).

$C_8H_{17}.CONH_2$. Ber. N = 8,92%; Gef. N 9,20%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Amid der α-Aethyl-γ-isopropyl-buttersäure zeigte eine starke Depression, er lag bei 61° — 63°.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, der Firma E. Merck für ihr freundliches Entgegenkommen zu danken, mit dem sie mir Rohalkaloidextrakt zur Verfügung stellte, aus dem ich das Ausgangsmaterial für diese Arbeit gewann.

Vorstehende Untersuchungen sind im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg unter Leitung des Herrn Geh Reg.-Rates Prof. Dr. J. Gadamer ausgeführt worden. Meinem leider viel zu früh dahingegangenen, hochverehrten Lehrer habe ich herzlich zu danken für das rege Interesse und die jederzeit gern gewährte Unterstützung, die er stets meinen Arbeiten angedeihen ließ.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers spreche ich meinen herzlichen Dank aus für die Bereitwilligkeit und die große Liebenswürdigkeit, mit der er mir beim Abschluß der Arbeit nach dem Tode meines hochverehrten Lehrers mit seinem Rate zur Seite stand.

Lebenslauf.

Ich, *Karl Robert Krieg*, wurde am 3. Mai 1901 als Sohn des Bahnmeisters *Adolf Krieg* und seiner Ehefrau *Anna*, geb. Gereke in Schneidemühl geboren. Ich bin Preuße und evangelisch. Die Realschule in Schneidemühl besuchte ich bis zur Untersekunda und dann die Berger-Oberrealschule in Posen. Im Herbst 1918 verließ ich die Anstalt mit der Primareife, um Apotheker zu werden. Als Praktikant war ich in Oberdorla in Thüringen und Schneidemühl tätig und bestand im Oktober 1921 die Vorprüfung in Erfurt mit gut. Als Assistent arbeitete ich in Duisburg und Schneidemühl. Von Oktober 1922 bis November 1924 war ich an der Philipps-Universität in Marburg immatrikuliert und bestand das pharmazeutische Staatsexamen mit „sehr gut" im Oktober 1924. Während des Studiums bestand ich auch in Schneidemühl im September 1923 an der dortigen Oberrealschule die Reifeprüfung. Von Oktober 1924 bis April 1925 konditionierte ich in Schneidemühl und bezog Ende April wieder die Philipps-Universität in Marburg, um Chemie und Nahrungsmittelchemie zu studieren. Meine Approbation als Apotheker erhielt ich am 1. November 1926, das zweite Verbandsexamen bestand ich am 18. Dezember 1926. Vom 27. Oktober 1925 bis zum 1. Oktober 1927 war ich als halbbesoldeter Assistent dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg verpflichtet, seit 1. Oktober 1927 bis zur Gegenwart bin ich planmäßiger Assistent des Instituts.

Mein Hauptexamen als Nahrungsmittelchemiker bestand ich vor der Prüfungskommission in Marburg am 26. Juli 1928 mit dem Gesamturteil „sehr gut".

Meine akademischen Lehrer waren:

v. Bruchhausen, Claussen, Dieterle, Gadamer †, Gürber, Nordhausen, Schaefer, Thiel und Weigel.

Ihnen allen bin ich zu großem Danke verpflichtet.